



Universidad
Carlos III de Madrid

Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales

PROYECTO FIN DE CARRERA

INGENIERÍA INDUSTRIAL

**COMPORTAMIENTO FRENTE A LA CORROSIÓN DE
UN ACERO INOXIDABLE FERRÍTICO EN
DISOLUCIONES ALCALINAS**

Autor: Cintia Pinto Gacio

Tutor: Evelyn Carol Paredes Cárdenas

Leganés, julio de 2015

Título: Comportamiento frente a la corrosión de un acero inoxidable ferrítico en disoluciones alcalinas

Autor: Cintia Pinto Gacio

Director: Evelyn Carol Paredes Cárdenas

EL TRIBUNAL

Presidente: Francisco Javier Velasco López

Vocal: Ángel Arias Hernández

Secretario: Asunción Bautista Arijá

Realizado el acto de defensa y lectura del Proyecto Fin de Carrera el día 27 de Julio de 2015 en Leganés, en la Escuela Politécnica Superior de la Universidad Carlos III de Madrid, acuerda otorgarle la CALIFICACIÓN de

VOCAL

SECRETARIO

PRESIDENTE

AGRADECIMIENTOS

A lo largo de estos años universitarios son muchas las personas que me han acompañado en este camino. Camino que en ocasiones se hizo muy duro, pero siempre hubo gente que estuvo para ayudarme y aconsejarme sobre cómo conseguirlo, y poder culminarlo con la realización de este proyecto que tanto he disfrutado. Me gustaría reflejar la felicidad que siento en esos momentos y agradecer como se merece, una a una, a todas las personas que han estado a mi lado.

En primer lugar me gustaría agradecer todo el esfuerzo y comprensión de mi tutora Evelyn Carol Paredes, que ha estado junto a mí para ayudarme y enseñarme. Pero no puedo olvidarme de Asun y Fran, quienes pusieron su confianza en mí para realizar esta investigación y me apoyaron a lo largo de toda su realización.

También me gustaría agradecer a todos los profesores, que me han dado clase, lo aportado en cada asignatura durante estos años y, en especial a los pertenecientes, al departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales por haberme ayudado a disfrutar de esta carrera muchísimo más.

También quiero agradecer al resto de trabajadores de la universidad que a su manera han sabido hacer mis días un poco más especiales, desde los empleados y compañeros del servicio de informático, donde estuve realizando una beca, hasta el personal de la cafetería, los cuales han sabido endulzar muchas mañanas amargas.

Ha habido también muchos compañeros y amigos, como Cris, Rafa, Pedro, Carlos, Belén, Luis, Elena, Quijano, Manu, entre otros, que me han hecho vivir momentos inolvidables durante estos años en la facultad y espero que podamos seguir disfrutando de otras muchas cosas. Debo destacar a Moni, que ha estado para ayudarme siempre que lo he necesitado, a Almu, que siempre ha sabido sacarme una sonrisa, a Javi, que desde que nos conocimos ha estado hasta el final.

Reservo este párrafo para amigos que de fuera y dentro de la universidad han podido no solo apoyarme, si no acompañarme desde muy cerca en lo bueno y lo malo. Agradecer a mi amiga Patri todos los momentos vividos, todas las tardes más complicadas y también las más divertidas, a Borja, que a pesar de habernos conocido en los últimos años ha significado un apoyo en todos los sentidos, a Pauli, una de las mejores personas que he conocido y tantas horas me ha acompañado. Y no puedo olvidarme de la primera persona que conocí en la universidad y me llevo para toda la vida, gracias Arturo.

Gracias también a toda mi familia, a todos de los que puedo disfrutar aun y también a los que ya no están. Gracias a mis abuelos, a los cuatro, que me han criado y educado durante toda mi infancia, a todos mis tíos y primos que sin querer son parte de todo esto, gracias a mi segunda familia Paloma, José y Patri, y gracias a Sonia por ser tan buena y portarte tan bien conmigo.

Dejo para el final a las personas más importantes de mi vida, que sin duda han significado el mayor apoyo y sin las cuales nada de esto habría sido posible. Empiezo por aquellas que han dado todo por mi sin excepción, las que me han enseñado lo que soy, las que siempre me han escuchado y también regañado para conseguir todas las cosas de mi vida, mis padres, gracias a ellos, a su forma de ser y a todo su cariño.

También quiero agradecer a los otros dos pilares de mi familia, mis hermanos. A mi hermano Carlos, es difícil describir con palabras lo que significa en mi vida porque lleva a mi lado desde mis primeros veinte meses de vida y desde entonces no nos hemos separado. He tenido la suerte de tenerle a mi lado en la universidad estos últimos seis años y quiero agradecerle el apoyo y la confianza que ha depositado en mí, ya que sin él, sé que nada de esto habría sido posible. Gracias por ser la persona que más me conoces, me entiendes, me aguantas y me ayudas. No puedo olvidarme de mi hermana Paula, mi compañera de habitación, mi confidente y consejera, que a pesar de ser la pequeña nos ha enseñado a todos muchísimas cosas.

Por último, muchísimas gracias Jaime por haber aparecido en mi vida en un momento en el que me encontraba un poco perdida. Gracias por apoyarme en cada una de mis decisiones y animarme cada día durante estos siete años, gracias por enseñarme tantas cosas y hacerme feliz. Gracias por el apoyo incondicional, la paciencia y todos los gestos de cariño, que han sido tan importantes.

RESUMEN

Las estructuras de hormigón armado (EHA) se caracterizan por tener una elevada resistencia a corrosión, debido en parte a las condiciones de alcalinidad. Estas estructuras no sólo están constituidas por el hormigón, sino también por las armaduras de acero (generalmente de acero al carbono) usadas como refuerzo. El acero forma una capa de óxido sobre su superficie a causa del contacto con el hormigón que lo protege contra la corrosión.

Sin embargo, este tipo de armaduras trabajan en muy diversos ambientes los cuales también repercuten de forma directa sobre la estructura. Es el caso de medios, como los que se intentan simular en este proyecto, donde existe la presencia de cloruros, en ocasiones unidos a descensos del pH, que pueden provocar que la armadura del hormigón pase de un estado pasivo a uno activo. Estos factores provocan la pérdida de rendimiento de las estructuras, lo cual se traduce en un coste adicional, debido al mantenimiento.

Con el objetivo de solucionar este problema y aumentar la vida en servicio de estas armaduras, principalmente en estos ambientes o medios más agresivos, se introduce el uso de los aceros inoxidable como material de refuerzo, que a pesar de ser más caros ofrecen una alta resistencia y una mayor resistencia a corrosión debido a sus aleantes.

Dado el alto precio de los grados austeníticos más tradicionales (AISI 304 Y 316) y dúplex más novedoso (SAF 2001,2304 y 2205) el acero AISI 410 HW estudiado en el presente proyecto podría ser una de las opciones. Al ser un inoxidable ferrítico con menor cantidad de aleantes su coste es más bajo en comparación a los inoxidables utilizados hasta el momento. Los resultados que se presentan en este trabajo intentan evaluar la resistencia a corrosión de un inoxidable ferrítico como refuerzo en estructuras de hormigón armado, en disoluciones que simulan medios carbonatados y no carbonatados con distintas concentraciones en cloruros.

Para este trabajo se usó como material de referencia el acero al carbono, con el objetivo de estudiar y comparar la pasividad y comportamiento a corrosión con un material utilizado tradicionalmente en este tipo de armaduras.

Se ha podido observar, tras la valoración de resultados, que el empleo de los aceros inoxidables ferríticos es una opción que podría cobrar importancia para competir en prestaciones, propiedades y ventajas económicas con el acero al carbono corrugado, destacando una mayor resistencia a la corrosión y variaciones menos significativas en los dos ambientes estudiados que las sufridas por los aceros al carbono a medida que se encuentran sometidos a condiciones más agresivas, en lo que a estos dos factores se refiere, pH y cloruros.

ABSTRACT

Reinforced concrete structures are featured for their high corrosion resistance, partly due to their alkalinity conditions. These structures are not only made of the concrete, but also of reinforced steel (generally of carbon steel) used as reinforcement. The steel makes up an oxide layer on its surface because of the contact with concrete that protects it against the corrosion.

However, this type of reinforcements work in varied environments, which also affect directly in the structure. It is the case of the environments, like this project tries to simulate, where there is a presence of chlorides, often with decrease of the pH, which are capable of making the reinforce concrete changes from a passive state to an active one. These factors produce a leak of performance, which is meant in an additional cost because of the maintenance.

In order to solve this inconveniences and to increase the life in service of these reinforcements, mainly in these environments more aggressive, it is introduced the use of stainless steels as reinforced material, despite the fact that they are more expensive, showing a stronger corrosion resistance due to their alloys.

In consequence of the high cost of the most traditional austenitic stainless steel (AISI 304 and 316) and the newest duplex (SAF 2001, 2304 and 2205), the AISI 410 HW steel studied in this project could be on of the options. Due to be a ferritic stainless steel with fewer amounts of alloys, its cost is lower in comparison with the stainless steels used up to now. The results shown in our work try to assess the corrosion resistance of a ferritic stainless steel as a support of reinforced concrete structures, under solutions that simulate carbonated and non-carbonated environments with different chloride concentrations.

In this research, the carbonic steel is used as the reference material, in order to analyse and compare the passivity and the behaviour against the corrosion with material used typically in this type of structures.

It is observed, after the result assessments, that the use of ferritic stainless steel is an option that could take advantage of its performances, features and economical benefits in comparison with corrugated carbonic steel. It is pointed out its better corrosion resistance and its changes less significant in both studied environments respect to carbonic steel, which is more affected by pH and chlorides.

ÍNDICE

Capítulo 1. Introducción.....	1
1.1. Corrosión	1
1.1.1. Formas de corrosión	1
1.1.2. Distribución de ánodos y cátodos en las superficies.	6
1.1.3. Diagramas de Pourbaix	7
1.1.4. Cinética de la corrosión. Velocidad de corrosión.....	8
1.1.5. Fenómeno de corrosión por picaduras.....	10
1.2. Hormigón Armado.....	12
1.2.1. Corrosión de las armaduras de hormigón	13
1.2.2. Factores desencadenantes de la corrosión en las armaduras de hormigón	15
1.2.3. Durabilidad y protección de las EHA.....	16
1.3. Armaduras de acero inoxidable	18
Capítulo 2. Objetivos.....	21
Capítulo 3. Materiales y procedimiento experimental.....	23
3.1. Materiales	23
3.2. Caracterización electroquímica.....	24
3.2.1. Preparación de las probetas.....	24
3.2.2. Disoluciones de trabajo para los ensayos electroquímicos	26
3.2.3. Curvas de polarización anódicas cíclicas	28
3.2.4. Pérdida de material	31
3.2.5. Estudio de la morfología de ataque	31
3.3. Caracterización mecánica.....	32
3.4. Caracterización microestructural.....	33

Capítulo 4. Resultados y discusión.....	35
4.1. Caracterización microestructural. Tamaño de grano.....	35
4.1.1. Tamaño de grano.....	38
4.2. Caracterización mecánica.....	39
4.3. Caracterización electroquímica: Comportamiento a corrosión.	40
4.3.1. Medios no carbonatados en disolución de $Ca(OH)_2$	41
4.3.2. Medio no carbonatados en disolución de $Ca(OH)_2 + Na(OH) + K(OH) + Ca(SO)_4 + 2H_2O$	51
4.3.3. Medios carbonatados.....	56
4.3.4. Pérdida de masa.....	64
4.4. Caracterización de la morfología de ataque.....	65
Capítulo 5. Conclusiones	67
Capítulo 6. Bibliografía	69

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Corrosión directa del hierro	3
Figura 2. Corrosión electroquímica	4
Figura 3. Diagrama de Pourbaix del agua.....	7
Figura 4. Diagrama de Pourbaix del hierro.....	8
Figura 5. Rectas de Tafel del hierro	9
Figura 6. Corrosión por picadura en el acero inoxidable	11
Figura 7. Corrosión localizada y generalizada en armaduras en hormigón armado	15
Figura 8. Probeta de acero al carbono	25
Figura 9. Probeta de acero inoxidable ferrítico AISI 410	26
Figura 10. Potenciostato que se utilizó para los ensayos de curvas de polarización anódica cíclicas	28
Figura 11. Montaje de la celda electroquímica.....	29
Figura 12. Curvas de polarización anódica cíclicas características de un sistema pasivable	30
Figura 13. Probetas utilizadas en ensayo de microdureza Vickers	32
Figura 14. Fotografía de la huella obtenida en el ensayo de microdureza sobre el acero inoxidable AISI 410 HW	32
Figura 15. Disolución de nital preparada en matraz.....	34
Figura 16. Microestructura del corte transversal del acero al carbono	35
Figura 17. Microestructura del corte longitudinal del acero al carbono.....	36
Figura 18. Microestructura del corte transversal del inoxidable AISI 410	37
Figura 19. Microestructura del corte longitudinal del Inoxidable AISI 410	38
Figura 20. Imagen de la huella en la corruga del AISI 410 HW.....	40

Figura 21. Curvas de polarización anódica cíclicas en la disolución no carbonatada de Ca(OH)_2 +0%NaCl.....	42
Figura 22. Curvas de polarización anódica cíclicas en la disolución no carbonatada de Ca(OH)_2 +0,5%NaCl.....	43
Figura 23. Curvas de polarización anódica cíclicas en la disolución no carbonatada de Ca(OH)_2 +1%NaCl	45
Figura 24. Curvas de Polarización anódica cíclicas en la disolución no carbonatada de Ca(OH)_2 +5%NaCl.....	46
Figura 25. Curvas de polarización anódica cíclicas en la disolución no carbonatada de Ca(OH)_2 con distintos contenidos de cloruros para el acero inoxidable AISI410 HW.....	48
Figura 26. Curvas de polarización anódica cíclicas en la disolución no carbonatada de Ca(OH)_2 con distintos contenidos de cloruros para el acero al carbono.....	49
Figura 27. Valores medios de la de corrosión, potencial de corrosión y potencial de picadura en disoluciones no carbonatadas.....	50
Figura 28. Valores medios de la intensidad de corrosión en disoluciones no carbonatadas	50
Figura 29. Valores medios del potencial de picadura en disoluciones no carbonatadas	51
Figura 30. Curvas de polarización anódica cíclicas en la disolución no carbonatada de $\text{Ca(OH)}_2 + \text{Na(OH)} + \text{K(OH)} + \text{Ca(SO)}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 0,05\%\text{NaCl}$	52
Figura 31. Curvas de polarización anódica cíclicas en la disolución no carbonatada de $\text{Ca(OH)}_2 + \text{Na(OH)} + \text{K(OH)} + \text{Ca(SO)}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 0,5\%\text{NaCl}$	53
Figura 32. Curvas de polarización anódica cíclicas en la disolución no carbonatada de Ca(OH)_2 , NaOH, KOH, $\text{Ca(SO)}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ con distintos contenidos en cloruros para el acero inoxidable ferrítico AISI 410.	54
Figura 33. Curvas de polarización anódica cíclicas en la disolución no carbonatada de Ca(OH)_2 , NaOH, KOH, $\text{Ca(SO)}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ con distintos contenidos en cloruros para el acero inoxidable ferrítico AISI 410.	55
Figura 34. Curvas de polarización anódica cíclicas en la disolución carbonatada de Ca(OH)_2 +0,5%NaCl.....	57

Figura 35. Curvas de polarización anódica cíclicas en la disolución carbonatada de $Ca(OH)_2 + 1\%NaCl$	58
Figura 36. Curvas de polarización anódica cíclicas en la disolución carbonatada de $Ca(OH)_2 + 5\%NaCl$	59
Figura 37. Curvas de polarización anódica cíclicas en la disolución carbonatada de $Ca(OH)_2$ con distintos contenidos de NaCl (0,5-1-5 %) para el acero inoxidable ferrítico AISI 410.....	60
Figura 38. Curvas de polarización anódica cíclicas en la disolución carbonatada de $Ca(OH)_2$ con distintos contenidos de NaCl (0,5-1-5 %) para el acero al carbono.....	62
Figura 39. Valores medios del potencial de corrosión en disoluciones carbonatadas	62
Figura 40. Valores medios de la intensidad de corrosión, potencial de corrosión y potencial de picadura en disoluciones carbonatadas.....	63
Figura 41. Valores medios de la intensidad de corrosión, potencial de corrosión y potencial de picadura en disoluciones carbonatadas.....	63
Figura 42. Pérdidas de espesor en disoluciones no carbonatadas de $Ca(OH)_2$	64
Figura 43. Pérdidas de espesor en disoluciones carbonatadas de $Ca(OH)_2$	65
Figura 44. Picaduras en las corrugas del acero inoxidable AISI 410 en disolución carbonatada 1%NaCl.....	65
Figura 45. Corrosión generalizada en la superficie del acero al carbono	66

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación de los procesos de corrosión	2
Tabla 2. Composición química del acero inoxidable tipo AISI 410 HW	23
Tabla 3. Composición química de acero al carbono	24
Tabla 4. Concentraciones en g/l para la disolución no carbonatada	27
Tabla 5. Tamaño de grano en el centro y la corruga de las probetas de AISI 410 y acero al carbono	39
Tabla 6. Valores de dureza HV20.....	40
Tabla 7. Valores medios de la intensidad de corrosión, potencial de corrosión y potencial de picadura en disoluciones no carbonatadas (hormigón fresco).....	56

Capítulo 1. Introducción

1.1. Corrosión

La corrosión puede definirse como el deterioro de un material o de sus propiedades, a causa de la acción del medio ambiente que lo rodea bajo unas condiciones de exposición determinadas, o desde un punto de vista químico como la tendencia que tienen los materiales a buscar su forma de menor energía interna o más estable. La corrosión es la causa general de alteración y destrucción de la mayor parte de los materiales fabricados o naturales (1; 2).

La corrosión ha existido desde siempre pero no se le ha dado realmente importancia hasta los últimos tiempos gracias a los avances y a las técnicas para su análisis y control. En este proceso ciertas propiedades de los materiales son alteradas pudiendo ocasionar fallas inesperadas, que pueden pasar inadvertidas.

El problema de estos fallos se traduce en un alto porcentaje de la producción anual destruida debida a los efectos de la corrosión lo que provoca una de las mayores pérdidas económicas de la civilización moderna y grandes problemas relacionados con la seguridad. Si se optimizase utilizando la tecnología existente, otros materiales, como los aceros inoxidable, podría ahorrarse hasta un 25% de estos costes (3).

Se estima que el coste de la corrosión en metales está en torno a un 3% del PIB mundial en costes directos y un 3% en costes indirectos (4). Para el caso concreto de España sólo en acero, según datos de la Asociación Técnica Española de Galvanizado en el año 2007, los costes se estiman en torno al 2,2% del PIB, lo que se traduce un gasto anual superior a 25.000 millones de euros.

1.1.1. Formas de corrosión

Para facilitar el estudio y valoración de los procesos de corrosión se pueden clasificar por: el mecanismo de ataque, en función de la morfología de la corrosión, de los factores mecánicos que influyen en el proceso, según el medio corrosivo, etc. En la tabla 1 podemos ver alguna de ellas.

Clasificación de los procesos de Corrosión				
Mecanismo	Medio Agresivo	Morfología	Acciones físicas simultaneas	Sectores Industriales
-Oxidación Directa, Corrosión química o seca	-Atmosférica	-Uniforme	-Erosión-Corrosión	-Construcción
-Corrosión electroquímica o húmeda	-De estructuras sumergidas	-Galvánica	-Corrosión bajo tensión	-Transporte
	-De estructuras enterradas	-Selectiva	-Corrosión por cavitación	-Aplicaciones marinas
	-Por gases calientes	-Por picaduras	-Corrosión-Fatiga	-Petroquímica
	-Por sales fundidas	-Intergranular	-Corrosión por frotamiento	-Generación de energía
	- Por ácidos, etc.	-Figurante bajo tensión		-Industria alimentaria, etc.
		-En lámina cuchillo		
		-En resquicios, etc.		

Tabla 1. Clasificación de los procesos de corrosión

De todas las clasificaciones que podemos ver en la tabla 1, la más general y que abarca indirectamente el resto de procesos es la clasificación por mecanismo de corrosión (la primera columna) ya que todos los procesos de corrosión metálica responden a uno de estos dos mecanismos electroquímicos: corrosión seca o directa y corrosión húmeda o electroquímica (5).

La oxidación directa o seca sucede a temperaturas elevadas en ausencia de una etapa líquida. En este tipo de oxidación, la formación de iones tiene lugar en la superficie de la intercara metal-productos de corrosión. Los iones, junto con los electrones liberados, difunden en dirección a la intercara externa, donde se encuentran productos de corrosión-atmosfera.

En esta superficie se generan los aniones agresivos que difunden en sentido contrario, formándose generalmente una capa uniforme. El proceso de corrosión se intenta representar en la figura 1 para el caso de la oxidación del hierro.

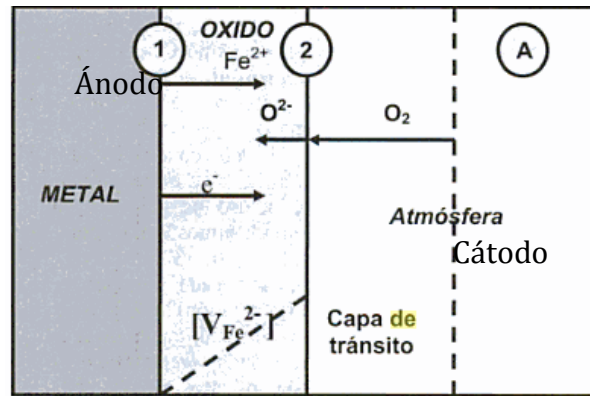
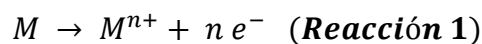


Figura 1. Corrosión directa del hierro

La corrosión húmeda o corrosión electroquímica es la que se produce a temperatura ambiente y es la causa de la mayor cantidad del deterioro de materiales. El proceso de este tipo de corrosión transcurre mediante un mecanismo electroquímico, en el que interviene una solución acuosa que genera la aparición de zonas catódicas y anódicas sobre la superficie del metal, con distinto potencial electroquímico, lo que se traduce en dos o más reacciones que dan lugar a elementos que cambian de un estado metálico a un estado no metálico.

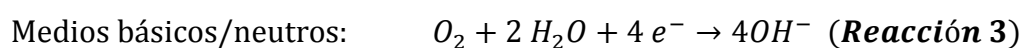
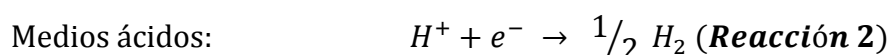
Las reacciones electroquímicas o de oxidación-reducción pueden ser representadas en términos de una celda electroquímica donde la reacción de oxidación se produce en el ánodo y la de reducción en el cátodo generando el movimiento de los electrones desde la superficie del ánodo la superficie catódica, a través del electrolito. Los requisitos que deben darse para que estas reacciones se produzcan son:

1. Deben existir en la superficie del metal dos zonas con distinto potencial: ánodo y cátodo:
 - El ánodo de la reacción es dónde se ceden los electrones y se produce la corrosión:



Siendo M el metal que pasa de un estado iónico, formando los cationes M^{n+} que se incorporan a la disolución. Los electrones, e^{-} , se desplazan a las zonas catódicas.

- El cátodo absorbe los electrones, manteniendo la electroneutralidad:



Capítulo 1. Introducción

Los cationes metálicos reaccionan formando hidróxidos metálicos y/o óxidos metálicos hidratados en función del tipo de sistema.

2. Debe existir un electrolito líquido conductor (figura 2)

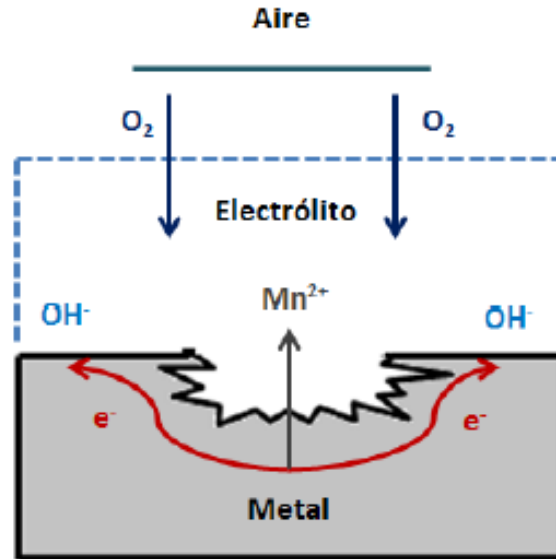


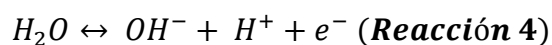
Figura 2. Corrosión electroquímica

Los principales factores que determinan el comportamiento frente a la corrosión acuosa son: las variables ambientales, y las variables metalúrgicas, es decir, el propio metal (6).

a. Efectos de las variables ambientales

La corrosión de un metal es un proceso de deterioro directamente influenciado por los agentes del medio ambiente que lo rodean. Entre las variables ambientales más importantes que afectan a la corrosión están: el pH (acidez), la fuerza oxidante (E , *potencial*), la temperatura (transferencia de calor), la concentración (constituyentes de la disolución) y la influencia de organismos biológicos (7).

- Efecto del pH: El pH está relacionado con la cantidad de ácido o concentración de hidrogeno. El ión hidrogeno interactúa con la superficie del metal y en función de su capacidad de interacción y la presencia de agua se formara una capa oxidada que contiene especies de tipo hidróxilo. Dicha estructura suele tener dependencia de la concentración del ión hidrógeno y normalmente se expresa según la reacción 4:



- Efecto del potencial: El potencial está relacionado con la capacidad de añadir o retirar electrones del metal, es decir, en reducir u oxidar la superficie. El conocimiento del potencial puede facilitar otras aplicaciones prácticas, como la prevención de la corrosión mediante la adición de electrones al metal que está afectado por la corrosión (protección catódica) o incrementando la pasividad, por medio de la alteración de la superficie oxidada (protección anódica).
- Temperatura: Otro factor a tener en cuenta y que puede afectar de diversas maneras es la temperatura, un cambio de temperatura afecta directa o indirectamente a la corrosión de un metal en la atmósfera. Uno de los efectos más significativos de la temperatura es que en los casos que la velocidad de corrosión sólo está gobernada por el proceso elemental de la oxidación, ésta aumenta de forma exponencial con el incremento de la temperatura según la ecuación:

$$v = A. \exp \frac{-E_a}{RT} \quad \text{(Ecuación 1)}$$

Donde v es la velocidad de corrosión, A un factor pre-exponencial y E_a la energía de activación. Otro efecto de la temperatura es que al subirla se acelera la evaporación de la humedad depositada sobre el metal, descendiendo la concentración de oxígeno y otros gases corrosivos disueltos en ella, por lo que el efecto de la corrosión se inhibe.

- Concentración: El efecto de la concentración de los distintos constituyentes funciona de forma similar al pH. Dependiendo de la sustancia se puede acelerar o inhibir el proceso de corrosión. Sustancias como yoduros y bromuros pueden inhibir la corrosión, mientras que, la presencia de cloruros aumenta la velocidad de corrosión, elevando la conductividad de la intercara electrolito/metal, destruyendo la capa pasiva.
- Efectos biológicos: El efecto biológico no se ha tenido demasiado en cuenta hasta los últimos tiempos, pero los organismos biológicos están presentes en cualquier ambiente acuoso y tienden a crecer y atacar las superficies de los materiales, formando películas, también llamadas "Biofilms". Estas películas están formadas por productos que modifican las condiciones ambientales, favoreciendo la corrosión.

b. Efecto de las variables metalúrgicas

La estructura y composición, del metal y sus aleaciones, también juega un papel crucial en la influencia y determinación del proceso de corrosión. Los factores más importantes son: el tipo de estructura cristalina, el tipo de aleación y el tratamiento térmico utilizado.

- La estructura cristalina: En un metal podemos encontrar distintas estructuras cristalinas (bcc, fcc, hcp ,etc.), no siempre regulares lo que puede dar lugar a deslizamientos entre planos, dislocaciones, defectos puntuales, o errores en la secuencia normal de apilamiento. Otro problema son los bordes de grano que presentan las estructuras; estas zonas de límite de grano son focos de concentración de impurezas, tensiones, dislocaciones, etc. que favorecen la corrosión en esos puntos.
- Aleación: La utilización de aleaciones normalmente supone la mejora de la resistencia a la corrosión, debido a que se busca un aumento de la estabilidad y protección de la capa pasiva. Es el caso de los aceros inoxidables que utilizan el cromo como aleante.
- Tratamientos térmicos: Los tratamientos térmicos se utilizan para mejorar las propiedades mecánicas, como la dureza o la resistencia. Sin embargo, pueden afectar empeorando otras como la resistencia a corrosión.

1.1.2. Distribución de ánodos y cátodos en las superficies.

La distribución de ánodos y cátodos puede ir variando por la superficie del metal con el paso del tiempo produciendo la corrosión, ya sea de tipo generalizada (donde la superficie se deteriora uniformemente), o de tipo localizada (corrosión producida de forma preferente en una zona concreta de la superficie). Esta última también recibe el nombre de corrosión por picaduras y suele ser más peligrosa, entre otros motivos porque en muchas ocasiones no se es consciente de su existencia.

Los factores principales que provocan la corrosión localizada son:

- La unión de distintos metales, que produzcan par galvánico, como puede ser el caso de tuberías enterradas o sumergidas en un medio de conductividad iónica.

- Las heterogeneidades de la fase metálica, que provoquen pilas de corrosión, algunas de ellas como los bordes de grano, dislocaciones, regiones deformadas en frío o bajo tensión.
- Las heterogeneidades del medio, que pueden provocar pilas de concentración diferencial, pilas por deposición de partículas sobre la superficie metálica o pilas por discontinuidades en el recubrimiento.
- Las heterogeneidades en las condiciones físicas, como variaciones de temperatura o campos eléctricos.

1.1.3. Diagramas de Pourbaix

Los diagramas de Pourbaix son también conocidos como diagramas $E - pH$. En estos diagramas se pueden definir las especies químicas termodinámicamente estables en función del pH y potencial (8). El diagrama tiene en cuenta los equilibrios electroquímicos y químicos de metales en agua (figura 3).

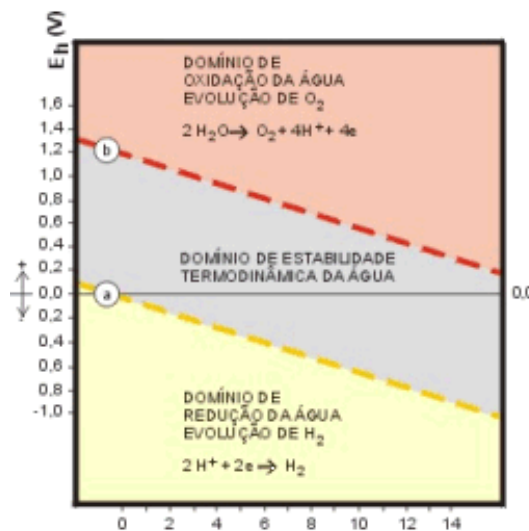


Figura 3. Diagrama de Pourbaix del agua

La zona coloreada en rojo pertenece a la de estabilidad del O_2 , en la que sólo se manifestará la corrosión en presencia de un oxidante fuerte. En la zona azul puede producirse corrosión por reducción de oxígeno y pertenece a la zona estable del agua, mientras que la amarilla es la del H_2 estable con posible evolución de éste únicamente a pHs bajos.

Con estos diagramas se es capaz de definir, además de las especies termodinámicamente estables, las zonas de inmunidad, corrosión y pasividad para muchos tipos de materiales (figura 4). En la zona de pasividad existe posibilidad de corrosión pero probablemente sea inhibida tras la formación de una capa estable

Capítulo 1. Introducción

de óxido, con mayor riesgo de una corrosión localizada. La corrosión generalizada y disolución del metal aparece en la zona activa o zona de corrosión, donde las especies estables se encuentran como iones. Y por último hay una zona de inmunidad en la cual el metal o aleación es termodinámicamente estable y no sufre corrosión.

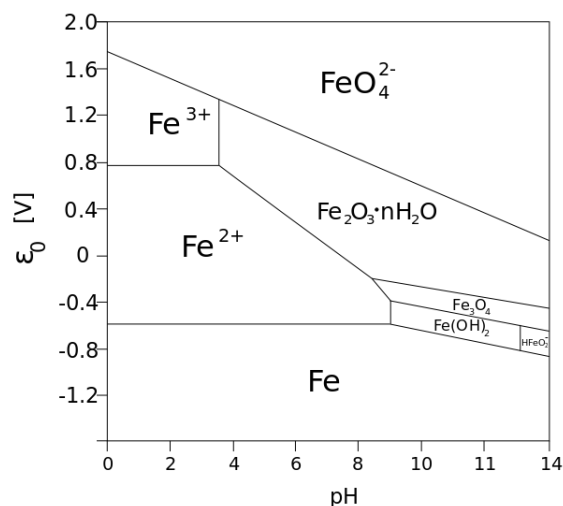


Figura 4. Diagrama de Pourbaix del hierro

Sin embargo, presenta ciertas limitaciones. Al igual que los potenciales de reducción sólo sirven en metales puros y en ambientes simples. Además no contemplan factores microestructurales, tensiones, tamaño de grano, ni aportan información acerca de la estabilidad de capas pasivas, ni la velocidad de corrosión.

1.1.4. Cinética de la corrosión. Velocidad de corrosión.

La velocidad de corrosión (v_{corr}) está directamente relacionada con la corriente eléctrica que fluye entre las distintas áreas de la superficie del metal, que presentan diferencias de potencial generando una intensidad de corrosión (i_{corr}). La intensidad que se produce durante la reacción catódica y anódica, en el instante que son iguales y de signo contrario se relaciona directamente con la ganancia y pérdida de electrones al potencial que presenta, pudiendo así analizar también su potencial característico de corrosión (E_{corr}) (9).

La velocidad y la corriente se relacionan según la siguiente ecuación:

$$v_{corr} = \frac{i_{corr}}{n \cdot F} \quad \text{(Ecuación 2)}$$

Una de las formas características de expresar la velocidad de corrosión es con la pérdida de masa mediante la ecuación de Faraday:

$$m = \frac{Q \cdot M}{nF} \quad \text{(Ecuación 3)}$$

Desde el punto de vista cinético, en un sistema donde tiene lugar la corrosión, existe un balance equilibrado entre las reacciones anódicas y las catódicas, dando lugar al potencial de equilibrio de la reacción. El fenómeno de la polarización es el desplazamiento del potencial de equilibrio. Una forma de representar esta reacción de polarización de un metal, es el diagrama de Evans (figura 5), en el que se relaciona la intensidad de corriente con el potencial aplicado, o el de Tafel, cuando se representa el logaritmo de la intensidad con el potencial. La figura 5 muestra las rectas de Tafel, que es el utilizado en el procedimiento experimental para estudiar la resistencia a la corrosión.

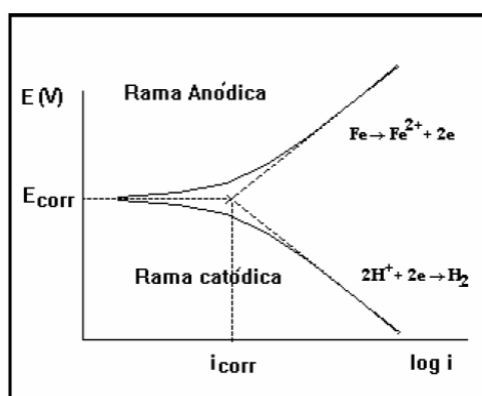


Figura 5. Rectas de Tafel del hierro

Las rectas de Tafel se representan según la ecuación:

$$i_a = i_{\text{corr}} \exp(\text{cte} \cdot \zeta_a) \quad \text{(Ecuación 4)}$$

$$i_c = i_{\text{corr}} \exp(\text{cte} \cdot \zeta_c) \quad \text{(Ecuación 5)}$$

Siendo i_a y i_c , las intensidades, y ζ_a y ζ_c los sobrepotenciales, anódicos y catódicos respectivamente.

Capítulo 1. Introducción

Al aumentar la polarización se obtienen las curvas de polarización (10). Estas aportan información extra como por ejemplo si se trata de materiales pasivables o si existe riesgo de ataque por picaduras (11). El efecto de la polarización depende del tipo de sistema, y pueden ser:

- **Sistemas activos:** Los cuales se disuelven a alta velocidad mediante mecanismos de corrosión electroquímica y estos aumentos de polarización solo aumentan este proceso. Se produce la formación de una capa pero una capa inestable que no sirve de protección al metal para largos periodos de tiempo.
- **Sistemas pasivos:** Son los metales u aleaciones que presentan la propiedad de permanecer prácticamente inertes en medios determinados, por lo que un aumento de la polarización provocará un aumento de corrosión despreciable, gracias a la formación de su capa protectora de óxidos. Esta capa se caracteriza por su compactación, baja porosidad y prácticamente aislante para el metal.
- **Sistemas pasivables:** Se consideran sistemas pasivables a aquellos metales o aleaciones que al incrementar su potencial de corrosión hacia valores más nobles, la velocidad de disolución en un medio más agresivo será menos que la registrada para potenciales inferiores. Esta característica hace a posible el empleo de metales activos de precios moderados como el aluminio o el cromo en medios de alta agresividad, en los que se comportan como si fueran nobles. Uno de los casos más importante es el de los aceros inoxidable, ya que al alear el hierro con una concentración igual o mayor al 12% en cromo este puede transferir su comportamiento a la aleación (12).

1.1.5. Fenómeno de corrosión por picaduras.

La corrosión localizada o por picaduras se produce en una zona reducida respecto a la superficie total, penetrando hacia el interior del metal, llegando a perforar el material durante la vida en servicio y pudiendo producir su destrucción.

El inicio del mecanismo de corrosión por picaduras consiste en la ruptura de la capa pasiva en una zona reducida provocando un efecto galvánico, donde la superficie despasivada actúa como zona anódica respecto al resto de la superficie. La zona catódica es mayor a la anódica, lo que provoca un aumento de densidad de corriente anódica evidenciando, por tanto, un aumento en la velocidad de corrosión en el interior de la picadura.

Una vez formada la picadura las condiciones electroquímicas en el interior de la misma provocan una reducción local de pH que hace imposible su repasivación, de acuerdo con la zona de corrosión a pHs ácidos del diagrama de Pourbaix (figura 4).

Los factores principales que influyen en la iniciación de corrosión por picaduras son la presencia de iones agresivos, el conformado o tratamiento superficial, la presencia de impurezas, la microestructura y composición del material y defectos de la aleación.

Concretamente los aceros inoxidable se caracterizan por sufrir este tipo de fenómeno consecuencia de la rotura de la capa pasiva, fenómeno que se agudiza en ambientes contaminados con distintos aniones agresivos como cloruros (Cl^-) (13).

La figura 6 muestra el proceso para el acero inoxidable donde los cationes Fe^{2+} producidos en la semireacción anódica forman, con los aniones OH^- producidos en el exterior de la picadura, una capa porosa de $Fe(OH)_2$ que aísla esta zona. En su interior se produce un aumento de protones que provocan la migración de iones cloruro con el fin de mantener la electroneutralidad. Esto no hace más que acrecentar la evolución del ataque del ataque, imposibilitando la repasivación.

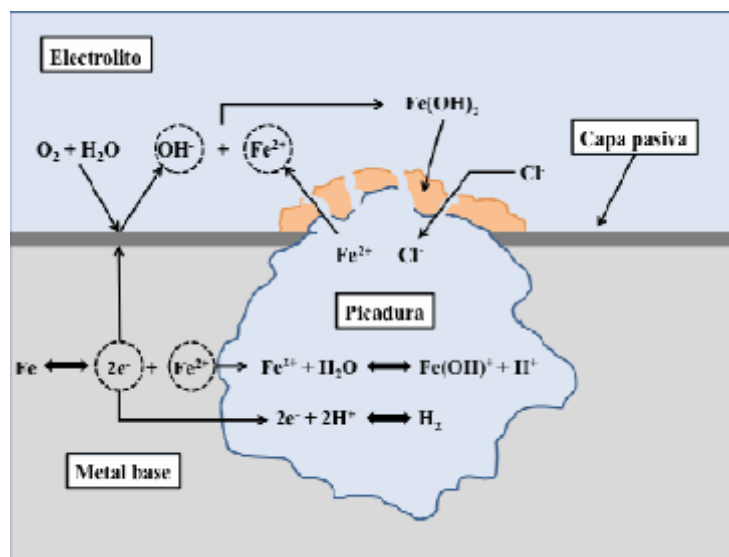


Figura 6. Corrosión por picadura en el acero inoxidable

Distintos autores coinciden que el proceso de propagación de las picaduras en medios contaminados con cloruros para metales pasivables se divide en dos etapas, ambas sometidas a un control por difusión (14; 15):

- Una de carácter metaestable en la que se produce un aumento inesperado de la intensidad de corriente, superando la de pasivación, coincidiendo con la ruptura de la capa pasiva. Seguido de un descenso de esta corriente debido al proceso de repasivación y formación de la capa protectora.

- Y otra de carácter estable que debido a la profundidad de la picadura se inducen las condiciones necesarias para originar la disolución del metal.

1.2. Hormigón Armado

El hormigón armado (EHA) es un material compuesto que consiste en hormigón reforzado con armaduras, tradicionalmente barras o mallas de acero, pero también puede armarse con fibras de vidrio o plástico (16).

Los primeros pasos, de forma consciente, de este compuesto de acero y hormigón se dieron a partir de la década de los 50 del siglo XIX, primero en 1850 en Francia (las Cajas de Flores y Jarrones) para decoración de jardines, obra de Monier. En el año 1855, Joseph-Louis Lambot publica su libro «Les bétons agglomérés appliqués à l'art de construire» (Aplicaciones del hormigón al arte de la construcción), donde patentó su sistema de construcción, que consistía en una lancha de remos fabricada de hormigón armado con alambres, con la idea de aumentar la resistencia a flexión del hormigón (17).

Desde entonces este material ha experimentado un gran desarrollo convirtiéndose en material preferente de muchas aplicaciones, principalmente en la construcción.

El hormigón es un material compuesto por cemento, al que se le añaden partículas o fragmentos de agregados áridos, agua y aditivos específicos. En masa, es un material moldeable, con un relativo bajo costo, con buenas propiedades de durabilidad y elevada resistencia a compresión. Sin embargo, no presenta un buen comportamiento frente a esfuerzos de tracción y flexión, lo cual explica su asociación con el acero al carbono, ya hace más de un siglo, consiguiendo una combinación de propiedades que le hacen un producto de uso común en el sector de la construcción (18).

Las propiedades de durabilidad de las estructuras de hormigón armado se consiguen gracias a la acción protectora, de doble naturaleza, que el hormigón ejerce sobre el acero (11). Por una parte, el recubrimiento de hormigón supone una barrera física, que dificulta el contacto con los agentes agresivos exteriores como el agua oxígeno, Cl^- y otras sustancias que desencadenen la corrosión. Y por otra, la elevada alcalinidad del hormigón desarrolla sobre el acero una capa pasiva, de carácter cinético, que lo mantiene inalterado mientras permanecen estas condiciones.

Desde el punto de vista electroquímico, el refuerzo o armadura del hormigón presenta generalmente una elevada resistencia a corrosión debido a las condiciones alcalinas ($pH \geq 12$) (19) características de los poros de la estructura de

hormigón. Este ambiente favorece la formación de una capa pasiva sobre su superficie, que las protege y proporciona pasividad haciendo que la estructura mantenga su funcionalidad.

La disolución en los poros del hormigón contiene hidróxidos y sulfatos de potasio, sodio y calcio, después del proceso de hidratación en el hormigón. Los sulfatos precipitan formando sulfoaluminato de calcio hidratado, prácticamente insoluble, dejando que el líquido se concentre en los hidróxidos de sodio y potasio elevando el pH a valores de $pH \geq 13$. Al elevarse el pH como consecuencia del proceso de hidratación la concentración de Ca^{2+} disminuye de acuerdo al producto de solubilidad del $Ca(OH)_2$.

Distintos estudios confirman que a elevados contenidos en álcalis se produce una mayor protección en medios con iones cloruro (20), según la relación OH^-/Cl^- que define el umbral admisible de cloruros para el caso de armaduras de acero.

Observando el diagrama de Pourbaix para estos pHs en el hierro, representado en la figura 4, podemos encontrar dos estados posibles, pasivación o inmunidad, pero a los potenciales característicos de este tipo de refuerzos nos encontramos en el primero.

1.2.1. Corrosión de las armaduras de hormigón

La corrosión en las armaduras de hormigón es uno de los daños más frecuentes y que ocasionan mayores deterioros en el conjunto de estructuras, poniendo en peligro la solidez de los elementos y obligando a reparaciones costosas (21). La corrosión de las armaduras influye directamente sobre el acero, sobre el hormigón y sobre la adherencia acero-hormigón, y se manifiesta mediante el desprendimiento del hormigón, de forma puntual o longitudinal, dejando sin protección a las superficies de las armaduras que con el paso del tiempo formarán una película de óxido.

La liberación de $Ca(OH)_2$ durante la hidratación del cemento otorga el carácter básico al hormigón, situando el pH entre 12 y 13, provocando de este modo la pasivación de las armaduras de acero que quedan recubiertas por una capa de óxidos compacta y continua que las mantiene protegidas de la corrosión.

Sin embargo, existen varias causas que pueden provocar la destrucción de esta capa pasiva, provocando el paso del acero de un estado pasivo al estado activo desfavoreciendo la durabilidad en las estructuras de hormigón armado. Mayoritariamente los factores que promueven la corrosión electroquímica de las armaduras son la carbonatación, que provoca la corrosión generalizada, y la

Capítulo 1. Introducción

presencia de cloruros, que provocan la corrosión localizada, o ambos factores en conjunto.

Estos dos factores pueden estar ayudados por el fisuramiento y porosidad del hormigón que permiten el paso de humedad, oxígeno y diversos agresores del medio. Estas fisuras suponen un camino de acceso enormemente más rápido que los propios poros de la estructura como se explicó para la corrosión por picaduras.

La corrosión sobre el hormigón armado presenta distintos efectos. Los principales son (19):

- Efectos sobre la armadura:
 - Disminución de la sección de la armadura, y por tanto, de su capacidad portante.
 - Disminución de su ductilidad, y por tanto, mayor riesgo de que se produzca una fractura frágil de la armadura si está sometida a esfuerzos de tracción.
- Efectos sobre el hormigón:
 - Fenómeno de splitting. Dicho fenómeno se produce debido a que los productos de corrosión del hierro son más voluminosos que éste, produciendo un aumento de volumen en el hormigón circundante y provocando de este modo tensiones radiales que lo someten a tracción, provocando su agrietación y rotura.
 - La pérdida de parte del hormigón facilita el acceso de las sustancias agresivas del medio a la armadura.
- Efectos sobre la unión acero – hormigón:
 - Adherencia. Las armaduras suelen ser corrugadas para facilitar el acunamiento del hormigón y cuando se produce la corrosión de estas corrugas pierden bastante altura y sección influyendo negativamente en la capacidad adherente.
 - Deslizamientos en la estructura.
 - Transmisión de cargas inadecuada entre el acero y el hormigón.

1.2.2. Factores desencadenantes de la corrosión en las armaduras de hormigón

Como se ha comentado existen varias causas desencadenantes de la corrosión y ruptura de la capa pasiva. En este punto se describen los dos factores principales que promueven la corrosión electroquímica: cloruros y carbonatación (figura 7).

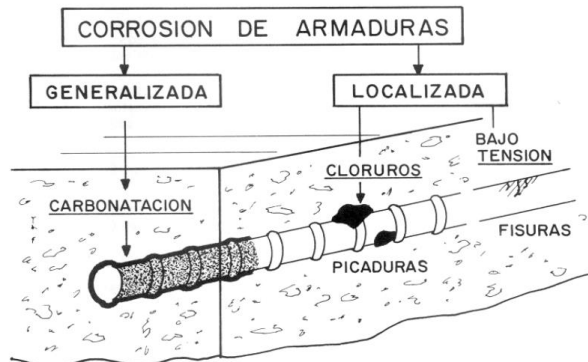


Figura 7. Corrosión localizada y generalizada en armaduras en hormigón armado

a) Iones despasivantes. Corrosión por Cl^-

La presencia de iones cloruro en el hormigón puede deberse a dos situaciones (22; 23)

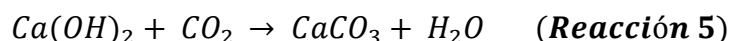
- Que ingresaran en la preparación de la mezcla, integrados en el agua de amasado, en el agregado o formando parte de los aditivos.
- Que el ión cloruro ingrese durante la vida en servicio del hormigón, vinculado al transporte de fluidos en el medio poroso por capilaridad, difusión o permeabilidad.

En cantidad suficiente llegan a romper localmente las películas de óxido estables que protegen inicialmente al acero. Estos ataques localizados o por picaduras, suelen producirse en zonas de mayor concentración de electrones (soldaduras, resquicios, fisuras, etc.). Son especialmente los iones cloruro, aunque también afectan los sulfatos o sulfuros, los que rompen la capa pasivante, de naturaleza electroquímica, que existe entre el acero y el hormigón. Los iones Cl^- actúan formando una celda de corrosión con una zona catódica, donde tiene lugar la reducción y con una zona anódica donde se disuelve el acero (24). Parte de estos cloruros se encuentran ligados químicamente, otra parte queda inmovilizada mediante enlaces físicos y el resto forman el mayor peligro para la corrosión de armaduras quedando libre en la disolución del poro.

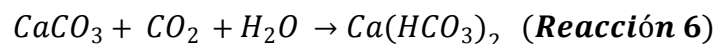
b) Carbonatación

Se conoce como carbonatación al proceso de descenso de la alcalinidad (descenso del pH) en el hormigón producida principalmente por la reacción de los compuestos de carácter básico de la fase acuosa del hormigón, hidróxidos de sodio, potasio y calcio, con los componentes ácidos de la atmósfera, dióxido de carbono (CO_2) y de azufre (SO_2) para formar carbonatos, sulfatos y agua.

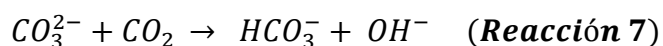
El CO_2 se encuentra en mayor proporción en el aire que el SO_2 y por tanto cobra mayor importancia en el descenso de la alcalinidad, que se inicia en la superficie del hormigón adentrándose gradualmente hacia las zonas interiores. Las moléculas de CO_2 penetran en el hormigón a través de los poros capilares no saturados de agua y posteriormente se disuelven en la fase acuosa contenida en esos poros. Los iones CO_3^{2-} generados reaccionan con los iones Ca^{2+} presentes formando carbonato cálcico ($CaCO_3$), mediante la reacción 5:



El carbonato de calcio, en presencia de dióxido de carbono y agua reacciona para dar carbonato ácido de calcio (reacción 6).



Y los iones carbonato y carbonato-ácido dentro de los poros del hormigón forman una disolución tampón con un $pH \approx 9 - 9,5$. (reacción 7)



En la figura 4 se puede ver que la disminución del pH provoca que la capa , que protegía al acero de la corrosión, pierda la estabilidad causando la completa disolución de la capa protectora y por tanto la corrosión en toda la superficie del acero en contacto con el hormigón carbonatado, corrosión generalizada.

Los principales factores que hay que considerar en la carbonatación del hormigón son la porosidad, el tipo y la cantidad de cemento, el nivel de compactación, el tipo y el tiempo de curado, la relación agua/cemento, y las condiciones ambientales (25).

1.2.3. Durabilidad y protección de las EHA

Según establece el artículo nº 37 de la EHE-08, “la durabilidad de una estructura de hormigón es su capacidad para soportar, durante la vida útil para la que ha sido proyectada, las condiciones físicas y químicas a las que está expuesta, y que

podrían llegar a provocar su degradación como consecuencia de efectos diferentes a las cargas y sollicitaciones consideradas en el análisis estructural.”

Las consideraciones más importantes para establecer las características y buena calidad en la fabricación de hormigón armado son las que se explican a continuación (26):

- Recubrimientos: es la distancia entre la superficie del hormigón y la superficie exterior de la armadura. Un adecuado recubrimiento protege a las armaduras de los efectos de la corrosión.
- Porosidad: es el número de huecos dentro del hormigón. El aumento de la porosidad favorece la penetración de elementos peligrosos.
- Dosificación del hormigón: parámetros como el tipo de cemento, el tipo de áridos, las relaciones agua/cemento en función del ambiente influyen en la trabajabilidad, el adecuado recubrimiento o la compactación del hormigón.
- Resistencia frente a sulfatos, agua de mar, o erosión: las circunstancias ambientales tan agresivas aceleran los procesos de corrosión en las estructuras además de debilitar al hormigón.
- Resistencia frente a la reactividad álcali-árido: estas reacciones se pueden producir cuando concurren simultáneamente la existencia de un ambiente húmedo, la presencia de un alto contenido de alcalinos en el hormigón y la utilización de áridos que contengan componentes reactivos (26).

En base a estas especificaciones, se busca la erradicación al principal problema de las EHA que es la corrosión. A continuación, se explican los métodos de protección que suelen utilizarse para proteger el hormigón armado, además de cómo va cambiando la utilización de nuevos materiales en este tipo de industria con el objetivo de disminuir los problemas desencadenados por la corrosión y aumentar la durabilidad en estas estructuras.

Existen diferentes métodos utilizados hasta el momento para combatir el problema de la corrosión y protección en las EHA, métodos electroquímicos como la protección catódica, extracción electroquímica de cloruros, realcalinización, utilización de inhibidores y armaduras de materiales alternativos con mejor resistencia a la corrosión.

La técnica más antigua y la única que en la práctica ha mostrado resultados concluyentes es la protección catódica frente la corrosión en medios carbonatados

Capítulo 1. Introducción

y/o contaminados con cloruros, protección basada en un ánodo de sacrificio dónde el metal o aleación actúa como ánodo en el par galvánico de la estructura.

El empleo de inhibidores en el agua de amasado sólo se utiliza en medios muy agresivos en los que se intuya la corrosión de carácter activo de las armaduras y disminuya considerablemente su vida en servicio.

Otra opción es la utilización de recubrimientos como el galvanizado que protege al acero mediante dos posibilidades (27):

- a. La primera posibilidad es que el zinc actúe como ánodo de sacrificio.
- b. La segunda posibilidad es la formación de una fina capa de $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, sólo para soluciones en poros con $\text{pH} \approx 12 - 13$, que lo pasiva evitando su corrosión (28).

Estas dos protecciones también pueden fallar si no se dan condiciones idóneas como son estos valores de pH o espesores de capa determinados, produciendo problemas iguales o peores a aquellas que se producen sobre acero desnudo (29).

Actualmente, los estudios se están enfocando en el uso de otros materiales como armaduras, es el caso de los aceros inoxidables (30; 31; 32; 33), cuya utilización está en aumento.

1.3. Armaduras de acero inoxidable

Los aceros inoxidables son materiales que se usan dentro del mundo de la construcción, y presentan unas buenas propiedades mecánicas combinadas con su elevada resistencia a corrosión que le otorgan una larga vida en servicio. En los últimos años se han convertido en el sustituto por excelencia del acero al carbono en ambientes más agresivos, dónde el acero al carbono sufre una corrosión considerable. Presentan un coste inicial más elevado pero son una solución económica a largo plazo ya que en determinados ambientes, la utilización del acero al carbono, que es más barato, supone reparaciones mucho más costosas o incluso sustituciones integrales de la estructura.

Actualmente, los aceros inoxidables dúplex y austeníticos son los más utilizados y recomendados en este tipo de aplicaciones debido a su elevada resistencia a corrosión, frente a los ferríticos y martensíticos, que presentan una menor protección.

1.3. Armaduras de acero inoxidable

Sin embargo, se están estudiando aceros ferríticos que aunque si presentan una menos protección en comparación a los austeníticos son más económicos, por presentar un contenido menor de aleantes como el níquel que encarecen significativamente el precio. Estas propiedades podrían compensar su utilización en ambientes no excesivamente agresivos, pero sí en ambientes en los que el acero al carbono pierda gran parte de su funcionalidad en menor tiempo que los inoxidables ferríticos (34).

Inicialmente desde el punto de vista económico podría no parecer beneficioso, pero a la larga y valorando la vida en servicio para ciertas condiciones ambientales como se refleja en los resultados experimentales, este tipo de inoxidable podría ser una opción muy interesante.

Capítulo 2. Objetivos

Como se ha visto a lo largo de la introducción, el acero al carbono es el material convencionalmente utilizado como refuerzo en estructuras de hormigón y se sabe que sus prestaciones han sido muy buenas y seguirá siendo por su coste el material por excelencia en ambientes de corrosividad baja.

Sin embargo, en presencia de los factores también mencionados como cloruros y el fenómeno característico de la carbonatación, mediante el cual el CO_2 de la atmosfera reacciona con las sustancias de la disolución contenida en los poros disminuyendo el pH, su resistencia a corrosión cae, lo que sugiere la necesidad de plantear nuevas alternativas en ambientes que presenten estas condiciones.

Alternativas como el galvanizado o la protección catódica en ocasiones pueden ser una solución, pero en determinadas condiciones pierden su protección. El galvanizado pierde su eficacia en medios ácidos y la protección catódica puede resultar una opción cara debido a la necesidad de un riguroso mantenimiento.

El elevado precio de los inoxidables austeníticos y dúplex limita su uso a las zonas más expuestas a la corrosión de estructuras utilizadas en zonas de elevada corrosividad.

El nuevo corrugado inoxidable ferrítico AISI 410 que ROLDAN S.A. pretende comercializar se plantea como una alternativa a las armaduras tradicionales de acero al carbono, con el objetivo de asegurar la durabilidad de las estructuras en zonas de corrosividad moderada.

El comportamiento de este acero ferrítico es previsiblemente peor que el de los corrugados austeníticos y dúplex actualmente presentes en el mercado, pero es cierto que estos aceros ofrecen una protección frente a la corrosión sobredimensionada para muchas aplicaciones. Además, el menor precio del ferrítico en comparación con corrugados más aleados puede favorecer su implantación en el mercado.

Por ello el objetivo principal de este proyecto es caracterizar el comportamiento a corrosión de este acero ferrítico corrugado en medios que simulan los contenidos en los poros del hormigón. Para lograr el principal objetivo se han de considerar los siguientes objetivos parciales:

1. Evaluar electroquímicamente el comportamiento a corrosión del acero ferrítico en medios carbonatados y no carbonatados, con y sin cloruros.

Capítulo 2. Objetivos

2. Comparar el comportamiento del acero inoxidable ferrítico con el de un corrugado de acero al carbono.

Capítulo 3. Materiales y procedimiento experimental

3.1. Materiales

El material principal de objeto de estudio de este proyecto es el acero inoxidable ferrítico AISI 410 del tipo HW (conformado en caliente). Es un acero corrugado para armaduras de hormigón y presentan una sección transversal circular de 12 mm de diámetro con dos filas de corrugas transversales uniformemente distribuidas a lo largo de toda su longitud.

Los aceros inoxidables ferríticos presentan una resistencia a la corrosión de moderada a buena, además los aceros inoxidables ferríticos contienen entre un 16-30% en cromo y contenidos menores a 0,35% de carbono, normalmente 0,1%. Poseen una microestructura ferrítica cubica centrada en el cuerpo. No presentan punto de transformación por lo que no pueden ser endurecidos por temple y son sensibles al crecimiento de grano por calentamiento a alta temperatura, aumentando su fragilidad. Su resistencia mecánica es similar a la de los inoxidables austeníticos, alrededor de 500 MPa (35), pero mucho menos dúctiles.

Mantienen su estructura estable desde la temperatura ambiente hasta el punto de fusión, son magnéticos, con una pobre soldabilidad y dureza, en comparación con otros aceros inoxidables como los martensíticos. Para ser endurecidos sólo se puede conseguir mediante conformado en frío y la aplicación de un tratamiento de recocido les garantiza una mayor ductilidad y resistencia a la corrosión.

Este acero ha sido fabricado por Roldán S.A. (Grupo ACERINOX). La composición química (%w/w) suministrada por el fabricante se recoge en la tabla 2.

Ø(mm)	Principales Aleantes (% en peso)										
	Fe	S	C	Ti	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	N	Cu
12	Balance	0,001	0,012	0,004	0,49	0,739	11,44	0,56	0,015	0,012	0,035

Tabla 2. Composición química del acero inoxidable tipo AISI 410 HW

Además, se ha utilizado en este trabajo un acero al carbono corrugado como material de referencia frente al acero inoxidable ferrítico. El acero al carbono presenta una sección circular del mismo diámetro que el acero inoxidable ferrítico

y las corrugas transversales uniformemente distribuidas por toda su longitud. Entre sus principales características destaca su alta resistencia, ductilidad y tenacidad, además de una gran soldabilidad. Pero como se ha mencionado tiene una pobre resistencia a corrosión en determinados medios.

En la tabla 3 se muestra la composición química del acero al carbono usado en este trabajo.

Ø(mm)	Principales Aleantes (% en peso)										
	Fe	S	C	Ti	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	N	Cu
12	Balance	0,0049	0.2123	<0,0001	0,258	0,9378	0,1264	0,092	0,022	0,012	0,428

Tabla 3. Composición química de acero al carbono

La caracterización de los dos aceros utilizados en este estudio se realizó mediante ensayos electroquímicos, mecánicos y microestructurales.

3.2. Caracterización electroquímica

Para caracterizar el comportamiento frente a corrosión de los aceros corrugados, que ha sido el objetivo principal del proyecto, se han realizado los ensayos de curvas de polarización anódicas cíclicas.

Para determinar la susceptibilidad a corrosión por picaduras de las barras corrugadas, tanto del acero inoxidable como el del acero al carbono, se han caracterizado medios que simulan la disolución contenida en los poros de un hormigón contaminado con cloruros.

Previamente, se prepararon las probetas sobre las que realizamos los ensayos y las disoluciones que simulan los distintos medios, de la forma que se explica en el siguiente subapartado.

3.2.1. Preparación de las probetas

En este apartado se describe la preparación y elaboración de las probetas, tanto del acero al carbono como del acero Inoxidable ferrítico, para la realización de los ensayos electroquímicos.

Para la realización de las probetas se decidió usar la superficie corrugada del material con el fin de comparar datos con otros tipos de acero (8), estudiados previamente.

a) Probetas de acero al carbono

La preparación de las probetas de acero al carbono se planteó de forma distinta al modo tradicional para este tipo de probetas en ensayos de corrosión debido a la baja resistencia a la corrosión de éste, originada principalmente por cloruros.

Las probetas de acero al carbono se cortaron en trozos de 2 cm. En uno de los lados se pegó un cable de cobre, previamente pintado con pintura de plata para asegurar la conducción (36), con una resina epoxi (Red stoppingoff lacquer, de Tecnimetal S.A.).

El otro lado de la barra se aisló con la pintura epoxi usada para fijar el cable. De esta forma se consiguió que durante el ensayo de las curvas de polarización sólo se tenga en cuenta la superficie cilíndrica de las barras corrugadas. En la Figura 8 se puede ver cómo quedó la cara sellada a la superficie y al cable.

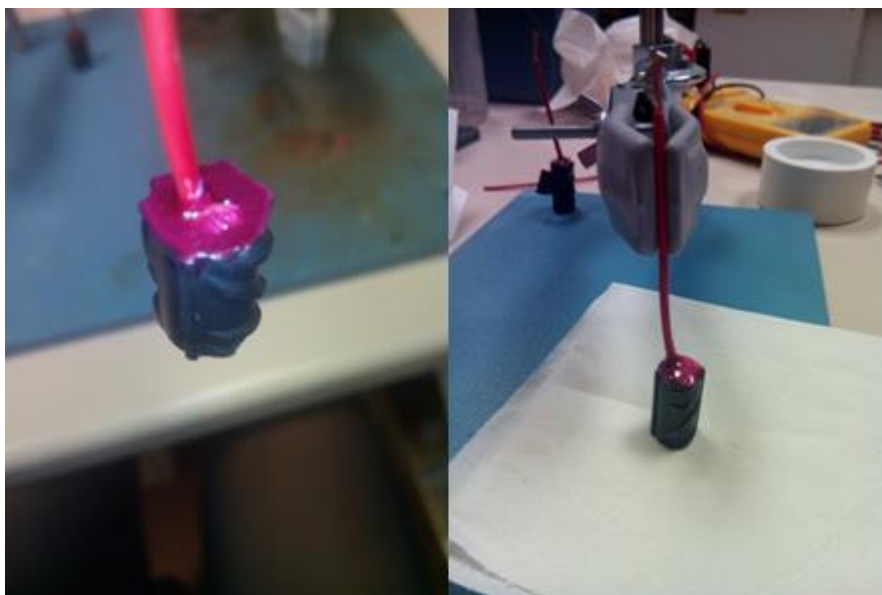


Figura 8. Probeta de acero al carbono

b) Probetas de acero inoxidable

Inicialmente las probetas de acero inoxidable ferrítico AISI 410 fueron preparadas de un modo distintito al que se utiliza realmente en el presente proyecto. Fueron cortadas en trozos de 4 cm de longitud, posteriormente desbastadas a lijas : 180, 320, 400, 600, y 1000, pulidas a $1\mu\text{m}$ y $0,3\mu\text{m}$, en baño con alúmina, hasta espejo y

posteriormente pasivadas con HNO_3 al 12 % w/w durante 50 s en la sección transversal que fue desbastada. De la longitud total de estos trozos sólo 2cm de la superficie de la barra se tuvieron expuestos en la disolución.

Pero tras realizarse algunos ensayos de este modo se decidió cambiar el procedimiento de preparación.

Las probetas que se utilizaron en los ensayos del acero inoxidable, para ser comparadas con las del acero al carbono, se cortaron en trozos de 4 cm de longitud y directamente se sellaron con la resina epoxi cubriendo una de las secciones transversales, concretamente la cara que se introduce en la disolución hasta 2 cm (figura 9).



Figura 9. Probeta de acero inoxidable ferrítico AISI 410

3.2.2. Disoluciones de trabajo para los ensayos electroquímicos

En el presente proyecto se pretende simular tres ambientes diferentes utilizando distintas disoluciones, ya que se pretende simular la disolución contenida en poros y el pH del hormigón. De este modo se prepararon tres tipos de disoluciones mediante dos disoluciones no carbonatadas ($\text{pH}=12-13$) y una carbonatada ($\text{pH}=9$). En los apartados siguientes se explica el contenido y características de cada disolución.

a) Disolución no carbonatada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con distintos porcentajes en cloruros

Para simular la disolución contenida en los poros de un hormigón endurecido y contaminado con cloruros, no carbonatado, se ha utilizado una disolución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a la cual se han adicionado diferentes concentraciones de NaCl (0,5%, 1% y 5% en peso). Este es un medio habitual para obtener de una forma rápida resultados orientativos sobre el comportamiento frente a la corrosión de metales en hormigón (37). También se preparó una disolución con un contenido de 0% NaCl para poder analizar aún más el efecto de estos.

Esta disolución se preparó utilizando agua destilada con una concentración de 1,12 g/l de Ca(OH)_2 , cambiando únicamente el porcentaje en cloruros.

b) Disolución no carbonatada de $\text{Ca(OH)}_2 + \text{Na(OH)} + \text{K(OH)} + \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ con distintos porcentajes en cloruros

Con la disolución de $\text{Ca(OH)}_2 + \text{Na(OH)} + \text{K(OH)} + \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 0,5\%\text{NaCl}$ se pretende simular la disolución en el interior de los poros del hormigón, pero de un hormigón más fresco, sin hidratar. En este caso se pretende tener en cuenta otros aditivos del cemento que también pueden afectar en el proceso de corrosión cuando todavía no se ha visto afectado por el proceso de hidratación.

También se añadieron distintas concentraciones de NaCl (0,5% y 0,05% en peso) pero en menores cantidades. No se llegaron a analizar porcentajes del 1% y 5% en peso de NaCl porque se vio que los resultados eran muy similares que los ensayos realizados con la primera disolución carbonatada, para estos valores más bajos.

Esta disolución se preparó utilizando agua destilada para las siguientes concentraciones que se muestran en la tabla 4:

Concentraciones (g/l)			
Ca(OH)_2	Na(OH)	K(OH)	$\text{Ca(SO)}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
1,12	4	11,22	13,77

Tabla 4. Concentraciones en g/l para la disolución no carbonatada

c) Disolución carbonatada de Ca(OH)_2 con distintos porcentajes en cloruros

Para simular los medios carbonatados dónde el CO_2 de la atmosfera reacciona con las sustancias de la disolución contenida en los poros disminuyendo el $\text{pH} \approx 9$ se dispone de una disolución saturada de Ca(OH)_2 a la cual se han adicionado también diferentes concentraciones de NaCl (0,5%, 1% y 5% en peso) para no sólo valorar los efectos perjudiciales de la disminución del pH, sino también la combinación con una ambiente infectado con cloruros.

Para carbonatar la disolución se acelera el proceso mediante un burbujeo de aire enriquecido con un 10% de CO_2 , obteniendo pHs aproximados a 9.

3.2.3. Curvas de polarización anódicas cíclicas

Como se explicó anteriormente, la susceptibilidad a la corrosión por picaduras de los aceros se estudia mediante curvas de polarización anódica cíclicas. Las medidas destinadas a evaluar el comportamiento de ambos materiales se lleva a cabo en dos medios: no carbonatados y carbonatados.

El comportamiento a corrosión de las barras corrugadas en estas disoluciones se han obtenido a partir de curvas de polarización, utilizando un potenciostato (figura 10) (8).



Figura 10. Potenciostato que se utilizó para los ensayos de curvas de polarización anódica cíclicas

Para realizar estas curvas se ha utilizado una configuración de celda electroquímica tradicional de tres electrodos (figura 11):

- a) Un electrodo de referencia; en este caso se empleó un electrodo de calomelanos saturado (SCE).
- b) Un contraelectrodo; en este estudio se utilizó un alambre de acero inoxidable.
- c) Un electrodo de trabajo; un trozo de barra del material, en este caso el acero inoxidable AISI 410 y el acero al carbono.

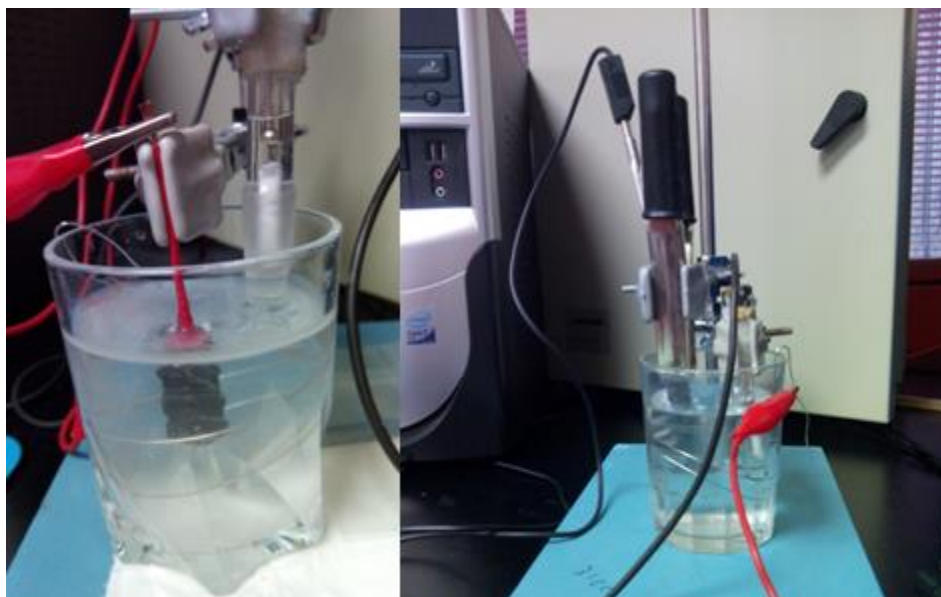


Figura 11. Montaje de la celda electroquímica

El procedimiento seguido para realizar las curvas de polarización ha sido el siguiente:

- 1) Las curvas de polarización se han realizado tras estabilizar el potencial de corrosión (E_{corr}) en la disolución de trabajo durante 20 h.
- 2) Las medidas han comenzado a $-200 \text{ mV vs. } E_{\text{corr}}$ y se ha realizado un barrido en sentido anódico hasta alcanzar densidades de corriente de 10^{-4} A/cm^2 , que era un valor suficientemente alto para determinar con claridad los potenciales de picadura y suficientemente bajo para proporcionar sensibilidad en los estudios de repasivación (8).
- 3) Una vez alcanzada esta densidad de corriente, se ha invertido el signo del barrido, imponiendo potenciales decrecientes hasta volver a E_{corr} .

La velocidad con que se ha realizado el barrido de potenciales ha sido de $0,17 \text{ mV/s}$. Las condiciones de este procedimiento están basadas en la norma propuesta para este tipo de ensayos (38) .

La multiplicidad de los ensayos empleada, con el fin de obtener resultados fiables y significativos en el presente estudio, ha sido de 3 repeticiones por cada tipo de material y condición.

Una vez finalizado el ensayo en las curvas que nos ofrece el potenciostato, representadas en función de valores de sobrepotencial $E(\text{mV})$ y del logaritmo de la corriente $\log(i)$, se aplicó el método de intersección de las rectas de Tafel (39) para obtener los valores de la velocidad y el potencial de corrosión. Para poder utilizar

este método electroquímico la velocidad de corriente tiene que tener unidades A/cm^2 .

De estas curvas también se obtiene el potencial de picadura E_{pit} y se puede extrapolar un comportamiento típico de sistemas que se corroan más activamente o sean pasivos.

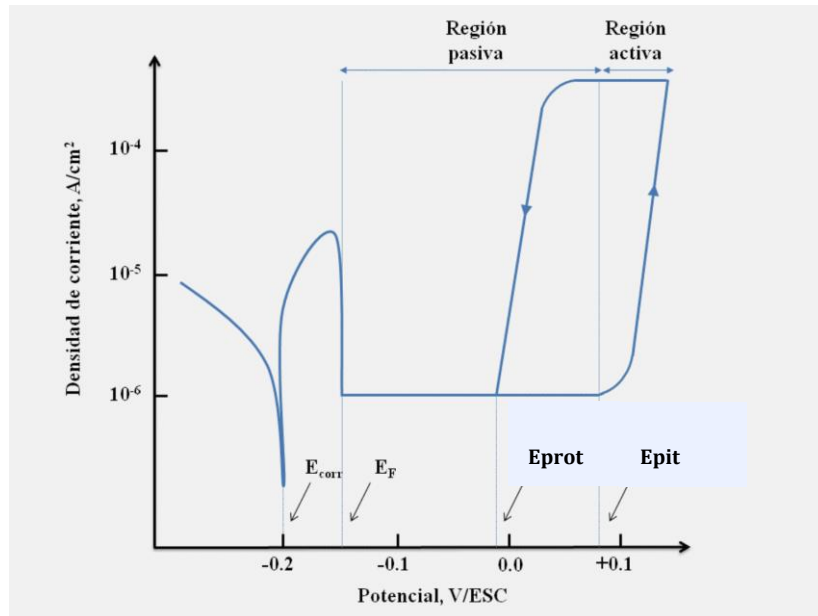


Figura 12. Curvas de polarización anódica cíclicas características de un sistema pasivable

Se pueden observar en la figura 12 los parámetros característicos y como se obtienen.

La curva comienza en la zona catódica, continúa hasta el potencial de corrosión, E_{corr} , y finaliza en la zona pasiva como fruto del fenómeno de histéresis tras la región de picadura.

En el proceso catódico a medida que aumenta el potencial disminuye la intensidad de corriente. Posteriormente se entra en la zona activa donde aumenta la polarización y consecuentemente la intensidad de corriente, para finalmente producirse un descenso brusco si se continúa polarizando, conocido como zona de pasividad.

Si continúa la polarización y se llega a invertir el sentido de la curva de polarización, se puede extraer también el potencial de repasivación E_{prot} , para el que las picaduras se repasivan. En el tramo comprendido entre E_{corr} y E_{pit} las picaduras existentes pueden continuar su proceso de corrosión, pero no se generarán picaduras nuevas.

3.2.4. Pérdida de material

Para terminar con la caracterización electroquímica, pero directamente relacionado con el ensayo de las curvas de polarización, mediante la ley de Faraday (6) se calculan las pérdidas de material por unidad de tiempo.

La conocida Ley de Faraday permite obtener la pérdida de masa a la que corresponde la circulación de una cierta cantidad de corriente, mediante la siguiente fórmula y utilizando los valores de densidad de los materiales (40; 41), para transformar esta información en una pérdida de espesor.

$$m = \frac{i \cdot t \cdot P_m}{n F} \quad \text{(Ecuación 6)}$$

Dónde:

i: densidad de corriente (A/cm^2)

P_m : masa atómica del metal (g/mol)

n: número de electrones/átomo producido o consumido en el proceso (n=3)

F: constante de Faraday (F= 96500 C).

t: tiempo (s)

La equivalencia entre el contenido en NaCl de la disolución en los poros de hormigón y los iones Cl^- totales en el hormigón, mostrada en los resultados experimentales, se ha extraído de los resultados publicados por Anders y col (42).

3.2.5. Estudio de la morfología de ataque

En el presente proyecto también se ha estudiado la morfología del ataque tras los ensayos electroquímicos sobre el acero inoxidable ferrítico AISI 410.

Se observa y toman fotografías de la superficie exterior para analizar la zona de la corruga y visualizar el mecanismo de corrosión por picaduras, que sólo está presente en la superficie.

3.3. Caracterización mecánica

Los aceros estudiados en este proyecto fueron caracterizados mecánicamente mediante el ensayo de microdureza Vickers (HV20) y universal (HU), con un durómetro universal Zwick//Roell.

Para realizar la caracterización mecánica previamente se prepararon las probetas de acero al carbono y acero inoxidable AISI 410. Esta preparación se realizó igual para los dos, se cortaron transversalmente, para luego embutirse como se puede ver en la figura 13. Posteriormente, se desbastaron con lija de carburo de silicio hasta grado 1000 y pulieron con polvo de alúmina de tamaño 1 μm y 0,3 μm .



Figura 13. Probetas utilizadas en ensayo de microdureza Vickers

La microdureza es una propiedad que mide la capacidad de resistencia que ofrecen los materiales a la penetración de un punzón que se usa como indentador. El extremo del punzón, en este caso tiene una forma de pirámide, y genera en la probeta huellas que observaremos al microscopio como las de la figura 14, obteniéndose la medida de microdureza en los materiales.

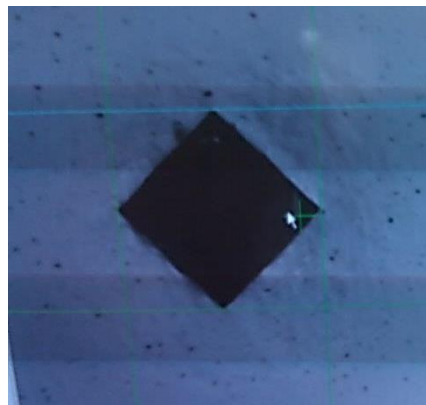


Figura 14. Fotografía de la huella obtenida en el ensayo de microdureza sobre el acero inoxidable AISI 410 HW

Las medidas se realizaron sobre la superficie, obtenida del corte transversal de la barra, a una velocidad de 1 mm/min, empleando una carga máxima de 20 N, tanto en el centro como en la zona de las corrugas. Las probetas utilizadas en este ensayo

fueron cortadas en trozos de 5 mm de longitud y embutidas de forma convencional.

La dureza Universal (HU) se define como (8):

$$HU\left(\frac{N}{mm^2}\right) = \frac{F}{A(h)} = \frac{F}{23,43h^2} \quad \text{(Ecuación 7)}$$

Siendo: F la fuerza aplicada, A el área aparente en la zona de indentación y h la profundidad de la huella tras aplicar la fuerza.

3.4. Caracterización microestructural

Para llevar a cabo una caracterización y estudio microestructural, se han preparado las probetas de acero al carbono y acero inoxidable AISI 410 cortándose transversal y longitudinalmente. Posteriormente, se han embutido, desbastado con lija de carburo de silicio hasta grado 1000 y pulido con polvo de alúmina de tamaño 1 μm y 0,3 μm , del mismo modo que para la caracterización mecánica.

Para revelar la microestructura y poder analizarlas mediante microscopía óptica tuvieron que ser atacadas químicamente por inmersión, utilizando para cada uno de ellos una disolución.

Para el caso del acero inoxidable ferrítico AISI 410 se utilizó agua regia (disolución 3:1 de HCl al 37 % w/w y HNO_3 al 65% w/w). La probeta fue sumergida durante 50 segundos en la disolución, luego aclarada en agua y etanol y finalmente secada para así desvelar las fases de ferrita presentes en el material.

Sin embargo, para el acero al carbono se empleó una disolución de nital (figura 15), que según la norma ASTM E407 su composición se indica como: 1-5 mL HNO_3 y 100 mL etanol (95%) o metanol (95%), utilizándose este último en nuestro caso. El nital ataca el acero de tal forma que permite distinguir las fases del material.

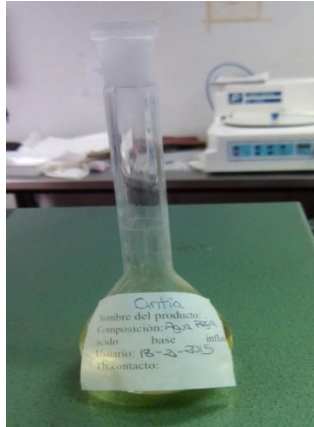


Figura 15. Disolución de nital preparada en matraz

Para tomar las imágenes de microestructura que posteriormente se analizan, utilizamos un microscopio óptico siguiendo la siguiente metodología de trabajo: tomamos fotografías a tres aumentos distintos (50x, 100x, 150x), tanto en la zona corrugada como en el centro, para encontrar la mayor nitidez. Y esto repetido en las probetas de corte transversal como longitudinal para los dos aceros de estudio.

También para la caracterización microestructural se midió el tamaño de grano para los dos materiales de acuerdo a la norma UNE-EN ISO 643.84.

Capítulo 4. Resultados y discusión

A continuación se detallan los resultados obtenidos en este proyecto.

4.1. Caracterización microestructural. Tamaño de grano.

En este apartado se muestra la microestructura del acero inoxidable AISI 410 HW y el acero al carbono, tanto en cortes transversales como longitudinales. En las figuras 16 a 19 se pueden ver todas ellas a dos aumentos. En la práctica, a la hora de tomar las fotografías en el laboratorio se realizó a tres aumentos, 50x, 100x, 150x, pero en 50x no se diferencia con claridad la microestructura por lo que solo se muestran a 100x y 150x.

Para el acero al carbono, tanto en su corte transversal (figura 16) como longitudinal (figura 17), se puede distinguir una microestructura típica de aceros con contenidos de 0,20 % en carbono (tabla 3) y sometidos a un proceso de recocido.

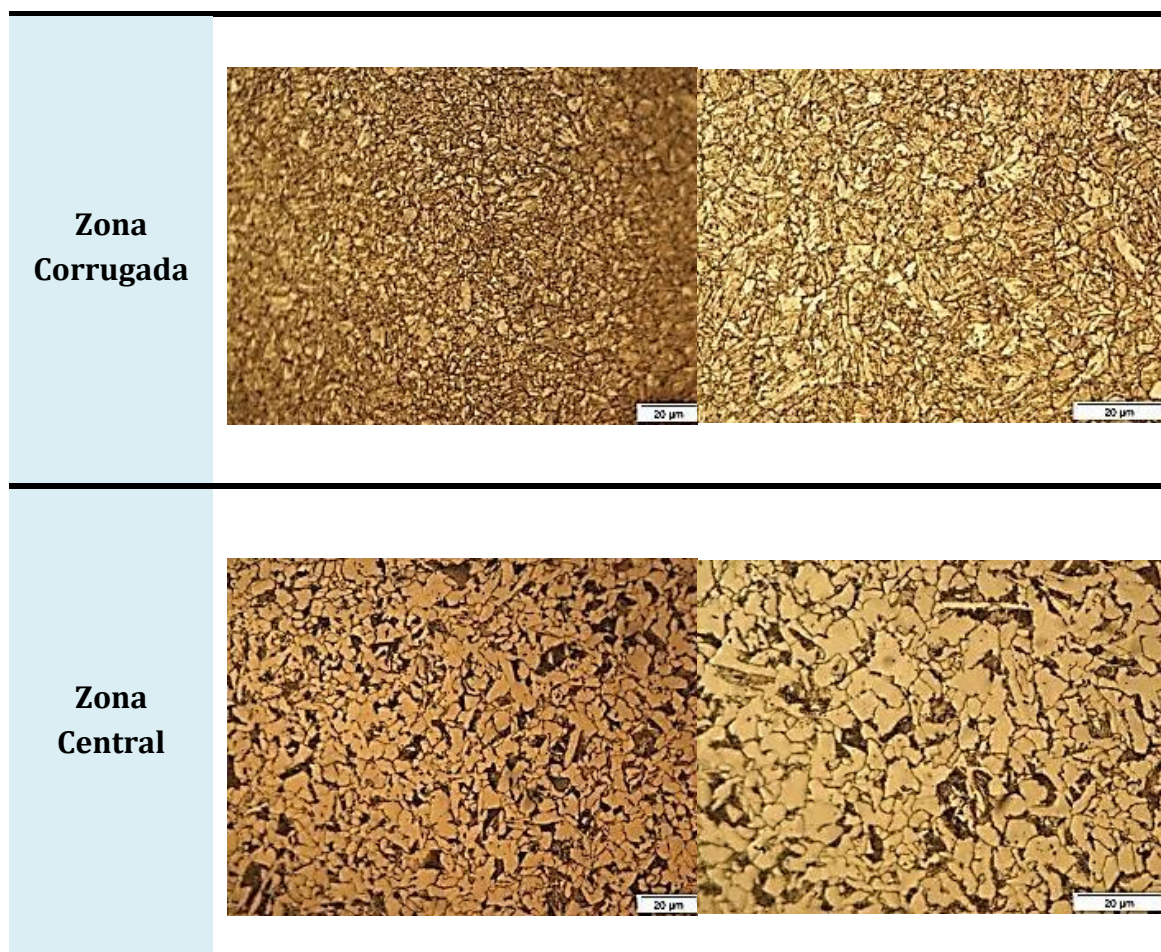


Figura 16. Microestructura del corte transversal del acero al carbono

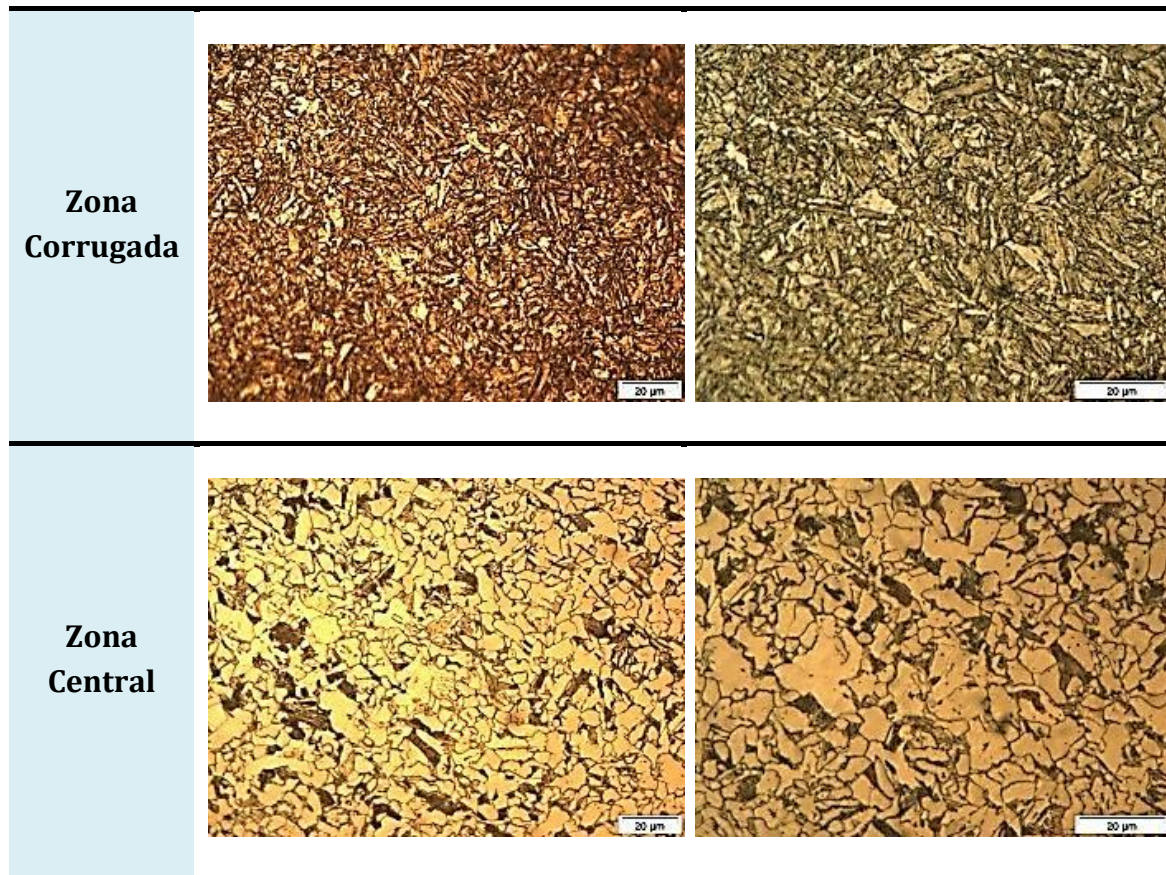


Figura 17. Microestructura del corte longitudinal del acero al carbono

Por un lado, aparece perlita, y por otro lado, ferrita. La ferrita posee una concentración de 0,08% en carbono mientras que la perlita presenta un 0,85% en carbono. La ferrita sufre un ataque homogéneo por lo que al ser expuesta al nital se ve en ese tono más claro. La perlita al contrario, formada por ferrita más cementita, sufre un ataque heterogéneo presentando una superficie irregular que dispersa la luz viéndose de este modo más oscuro. Como era de esperar se aprecia más ferrita ya que el porcentaje en carbono es menor.

Los bordes de la ferrita se dejan ver oscurecidos debido a que en estas zonas no se forma estructura cristalina y el Nital puede corroerlas permitiéndonos ver ese borde de grano.

En las figuras 16 y 17 se puede apreciar la diferencia microestructural, a lo que el tamaño de grano se refiere, entre la zona corrugada y la zona central de la barra. Los granos son más grandes en esta zona central, debido al proceso de deformación, al que están sometidas las barras corrugadas, fundamentalmente en las corrugas. Este fenómeno se puede advertir en cortes longitudinales y transversales para las barras corrugadas de acero al carbono.

Se puede apreciar en el centro de la probeta un cierto bandeo de la perlita distribuido de forma homogénea (figura 17).

4.1. Caracterización microestructural. Tamaño de grano.

La microestructura para cortes transversales y longitudinales de las barras corrugadas del acero inoxidable AISI 410 se puede observar en las figuras 18 y 19. Se aprecia una matriz ferrítica con granos equiaxiales.

Para el inoxidable ferrítico no se aprecian diferencias en lo que al tamaño de grano se refiere. Esto es debido a que en los aceros inoxidables deformados en caliente, la diferencia de tamaño de grano siempre suele ser menor debido a que su conformado está sujeto a un incremento de temperatura que provoca una recrystalización y homogeneidad del metal.

Además, se puede observar mucha más deformación en la orientación de los granos para la zona corrugada en los cortes longitudinales, en comparación al acero al carbono. Esto es debido a que tras el conformado en caliente el material aumenta la ductilidad, además de otras propiedades como la tenacidad o resistencia al impacto.

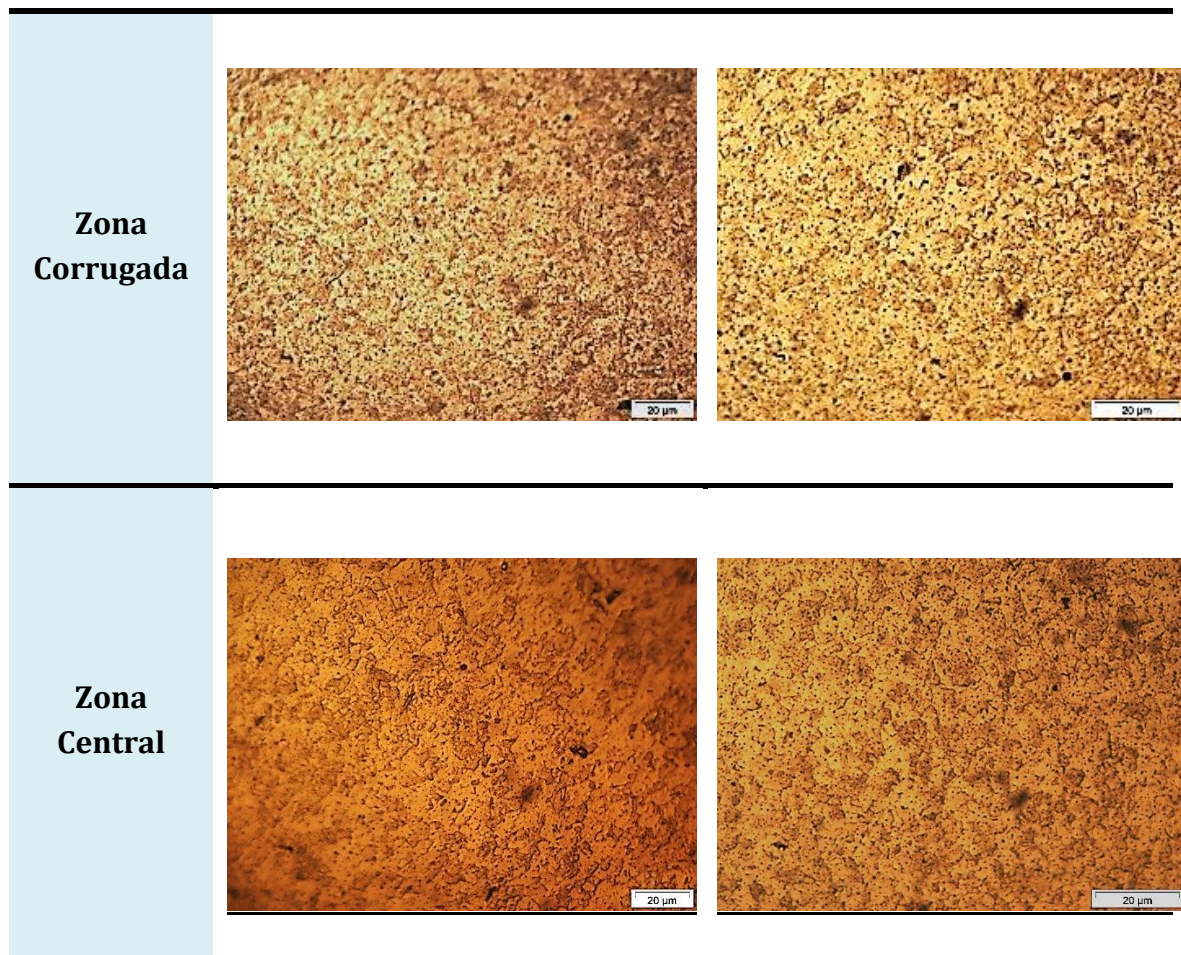


Figura 18. Microestructura del corte transversal del inoxidable AISI 410

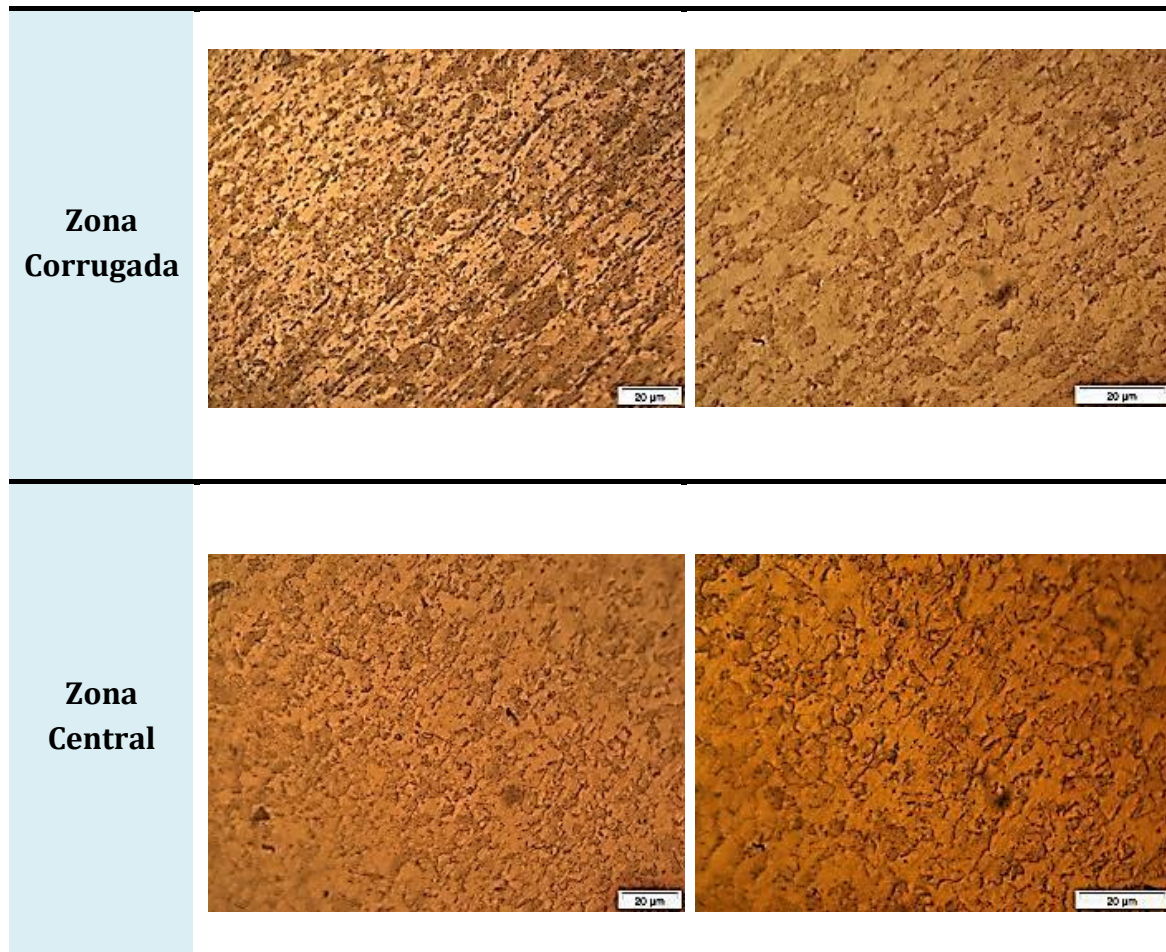


Figura 19.Microestructura del corte longitudinal del Inoxidable AISI 410

La deformación parece prácticamente igual en la zona corrugada y en la central. Como se verá posteriormente en el ensayo mecánico la dureza en estas zonas es muy similar, siendo ligeramente superior en la zona central.

4.1.1. Tamaño de grano

El tamaño de grano tiene considerable influencia en las propiedades mecánicas de los metales y aleaciones, por eso es de gran interés conocerlo. Con las metalografías obtenidas en el análisis microestructural se mide el tamaño de grano para los dos tipos de acero. Los resultados obtenidos se pueden ver en la tabla 5.

Se puede apreciar como en el acero al carbono las variaciones del tamaño de grano entre el centro de la barra y la corruga son superiores, destacando la zona central como vimos en las micrografías con granos más grande.

Sin embargo, en el AISI 410 no ocurre lo mismo, siendo los granos iguales en la zona central y en la corrugada. Como se ha mencionado anteriormente esto es debido al proceso de conformado en caliente y corrobora lo que se verá en el

apartado de dureza. En el AISI 410 no existen zonas concretas de mayor dureza, la dureza es igual prácticamente en toda la superficie.

	Tamaño de grano (μm)	
	Centro	
Acero al carbono	Centro	7 ± 1
	Corrugada	$4 \pm 0,1$
AISI 410	Centro	$4 \pm 0,2$
	Corrugada	$4 \pm 0,4$

Tabla 5. Tamaño de grano en el centro y la corruga de las probetas de AISI 410 y acero al carbono

4.2. Caracterización mecánica

También se procedió a la caracterización mecánica realizando un ensayo de microdureza Vickers (HV20) con un durómetro universal Zwick//Roell.

Los resultados de HV20 obtenidos (Tabla 6) demuestran para el caso del acero al carbono que la corruga siempre es más dura que el centro, y además con una gran diferencia. Por el contrario para el caso del acero inoxidable esta diferencia no lo es tanto llegando a tomar valores similares, pero inferiores en la zona corrugada. Esta disminución puede deberse al proceso de conformado en caliente que homogeniza las propiedades en el material y como se pudo recoger en las micrografías el grano presenta un mayor deformación en esta zona corrugada.

La explicación para estas diferencias locales del comportamiento mecánico entre la corruga y la el centro está directamente relacionado con la microestructura y consecuentemente con su tipo de conformado, que influirá en el tamaño de grano. En la zona más cercana a la superficie corrugada el tamaño de grano es más pequeño que en el centro lo que provoca un incremento de dureza del núcleo a la superficie exterior.

Como pudimos ver en las figuras 16 a 19 en el acero al carbono se aprecia claramente el cambio del tamaño de grano entre estas zonas, siendo bastante más pequeño en la zona corrugada. Mientras que, en el inoxidable ferrítico esta diferencia no es tan apreciable por eso entendemos que los resultados son tan

similares en ambas zonas. Además, en la figura 20 se puede apreciar también que la zona corrugada está bastante deformada.

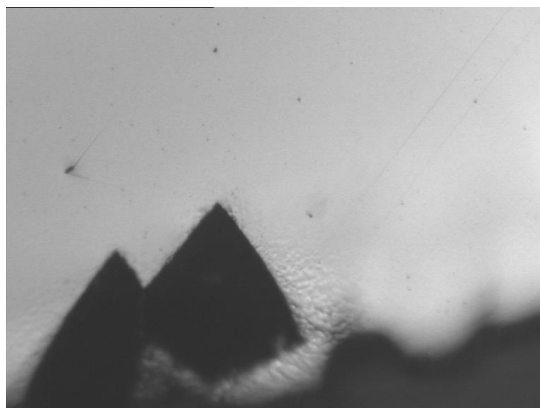


Figura 20. Imagen de la huella en la corruga del AISI 410 HW.

En la Tabla 6 se muestra la media de los valores obtenidos en los dos aceros, tanto en la zona central como en la corrugada.

	Corrugas	central
Acero al carbono	288 ± 7	176 ± 7
AISI 410	249 ± 3	259 ± 5

Tabla 6. Valores de dureza HV20.

4.3. Caracterización electroquímica: Comportamiento a corrosión.

En esta parte, se analiza la resistencia a corrosión y pasividad de los dos materiales mediante los resultados obtenidos en las curvas de polarización anódica cíclicas para los distintos medios, no carbonatados y carbonatados.

En las gráficas siguientes se muestran las curvas de los dos materiales para las distintas disoluciones y diferentes contenidos en NaCl. También se representan gráficamente las curvas de polarización de cada material en los distintos medios para distintos contenidos en cloruros.

4.3. Caracterización electroquímica: Comportamiento a corrosión.

Además, al final del análisis de cada disolución se muestra la media de los resultados obtenidos, de las tres probetas ensayadas, por material. De este modo se pueden visualizar mejor los cambios debidos a esta variación en la concentración de NaCl, en los dos tipos de barras corrugadas.

La valoración de la resistencia a corrosión se desarrolla a través del estudio de los parámetros más significativos. Estos parámetros más significativos, que podemos extraer de las curvas de polarización anódicas, son la intensidad de corrosión (i_{corr}) el potencial de corrosión (E_{corr}), y el potencial de picadura (E_{pit}). En función de sus valores se puede intuir el comportamiento de estos materiales en las barras corrugadas, frente a la corrosión. En alguno de los ambientes las picaduras repasivan pudiendo extraer también E_{prot} para el inoxidable AISI 410 HW.

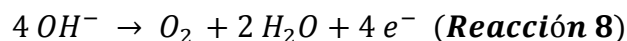
4.3.1. Medios no carbonatados en disolución de $Ca(OH)_2$

En la figura 21 se muestran las curvas de polarización del acero al carbono y el acero inoxidable ferrítico AISI 410 realizadas en disoluciones saturadas de $Ca(OH)_2$ sin carbonatar con 0% NaCl.

Se puede observar que el acero al carbono presenta un E_{corr} inferior y una i_{corr} ($8,7 \cdot 10^{-8} A/cm^2$) unas ocho veces superior que la del acero inoxidable ($1,1 \cdot 10^{-8} A/cm^2$).

Estos datos podían ser esperables pero cabe afirmar que todos ellos permanecen resistentes a la corrosión al no superar los $10^{-7} A/cm^2$. Aun permaneciendo seguros el inoxidable ferrítico presenta una mayor resistencia a corrosión. Sin embargo, el acero al carbono sin llegar a unos valores de i_{corr} excesivamente grandes responde peor.

El aumento de la corriente a aproximadamente 700 mV (vs ESC) se debe a la oxidación de iones hidróxido en la disolución:



Por eso sale exactamente el mismo valor al aumentar el potencial para el inoxidable ferrítico y el acero al carbono.

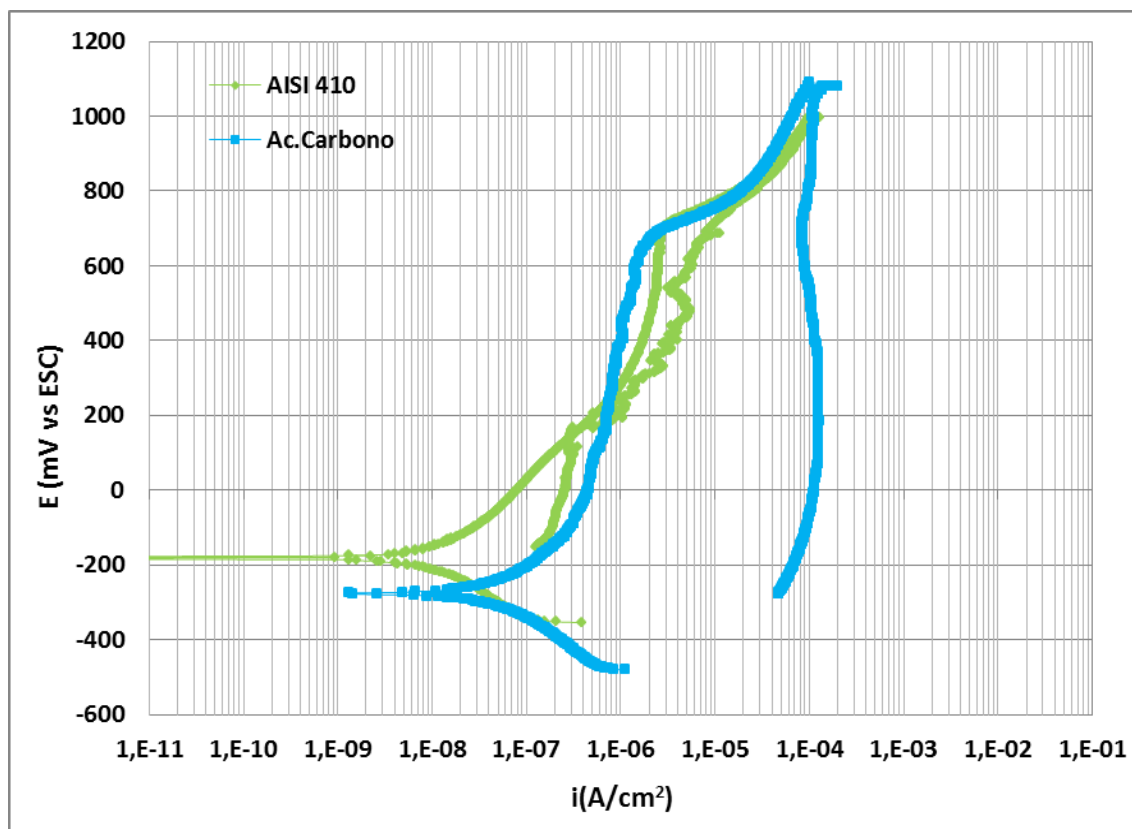


Figura 21. Curvas de polarización anódica cíclicas en la disolución no carbonatada de Ca(OH)_2 +0%NaCl

La figura 22 representa las curvas de polarización del acero al carbono y el acero inoxidable ferrítico AISI 410 realizadas en disoluciones saturadas de Ca(OH)_2 sin carbonatar con 0,5%NaCl.

Como puede verse, para el caso del inoxidable AISI 410 los E_{corr} presentan un valor mayor, valor promedio de -207 mV (vs ESC) , y un potencial de picadura de $236,7 \text{ mV (vs ESC)}$ aproximadamente. Con lo que ya para el primer ensayo con cierta cantidad en Cl^- se puede deducir lo esperado inicialmente, y es que estos necesitaran pilas de corrosión más potentes para iniciarse en el proceso de corrosión.

Puede apreciarse que la actuación de los Cl^- se hace patente al ver estas curvas sobre todo en la actuación del acero al carbono con un E_{corr} mucho menor mientras que para el caso del inoxidable ferrítico se aprecia una ligera disminución. Es decir, que se puede corroborar que el contenido en Cl^- le perjudica de manera más agresiva al acero al carbono, presentando potenciales de corrosión que se consideran activos.

4.3. Caracterización electroquímica: Comportamiento a corrosión.

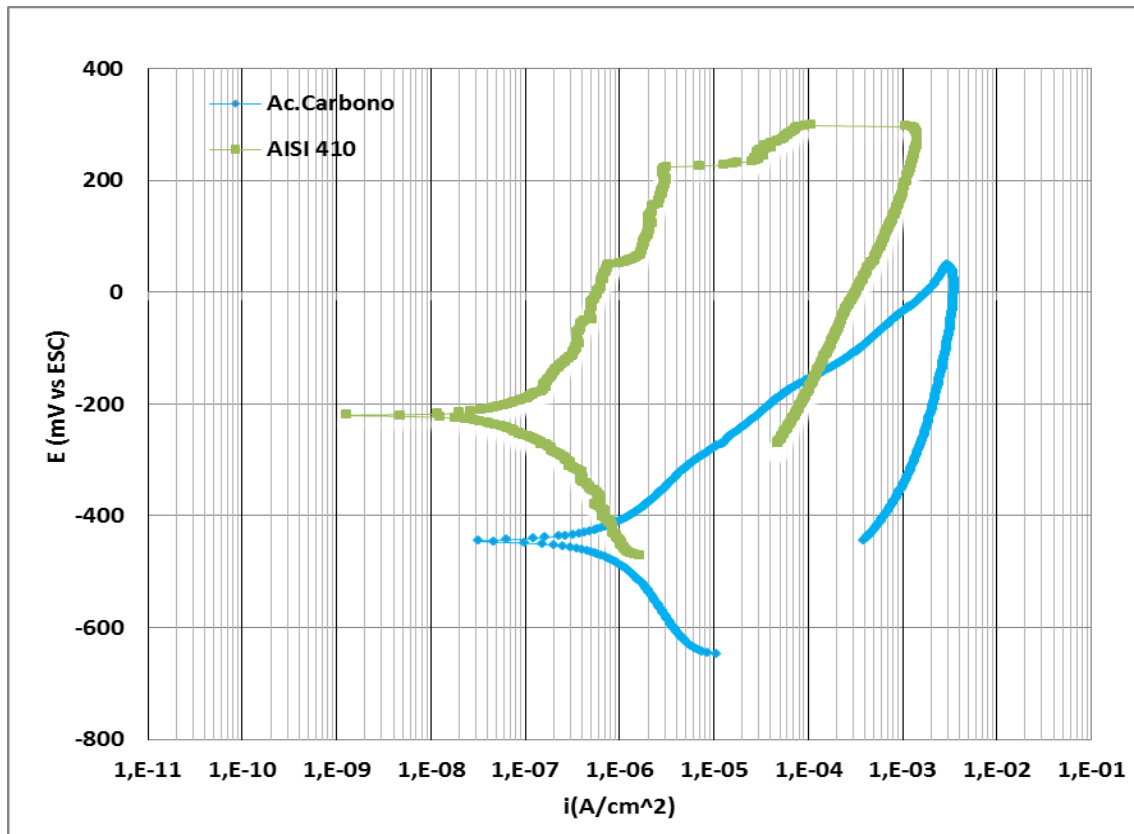


Figura 22. Curvas de polarización anódica cíclicas en la disolución no carbonatada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + 0,5% NaCl

Se distingue también la diferencia entre sus intensidades de corrosión (i_{corr}), claramente superior en el acero al carbono alcanzando valores en torno a $9,8 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$. Estos valores pertenecen a la media de las tres probetas ensayadas para cada material en la disolución ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ + 0,5% NaCl).

Destacar también que el incremento de la intensidad de corrosión con la polarización una vez iniciado el ataque es superior en el acero al carbono, que con bajo contenido en Cl^- adquiere i_{corr} elevadas ($> 10^{-7} \text{ A/cm}^2$) suponiendo ya un riesgo para en EHA.

En la curva del inoxidable ferrítico AISI 410 HW se aprecia de forma más pronunciada una zona de pasividad que termina en el propio potencial de picadura, mientras que en el acero al carbono apenas se distingue este punto, esto es debido a que el acero al carbono presenta una corrosión generalizada, en contraposición al inoxidable que como se ve en los resultados del estudio del ataque morfológico presenta una corrosión principalmente en la zona corruga.

Respecto a la pendiente de ambas curvas se puede ver que la del acero al carbono es menor por lo que para variaciones de sobrepotenciales menores la intensidad de corriente es mayor y crece más rápidamente. Esto se traduce en que una vez iniciada la corrosión el acero al carbono presenta un proceso más rápido, mientras

Capítulo 4. Resultados y discusión

que para el AISI 410 HW su intensidad de corriente va variando menos intensamente con el aumento de sobrepotencial.

Pero para intensidades de corriente activas el acero inoxidable ferrítico posee mayores sobrepotenciales anódicos que el acero al carbono. Lo cual permite intuir que en ambientes más agresivos una vez alcanzado el potencial de corrosión también se producirán ataques severos y su resistencia a corrosión disminuirá más rápido.

En la figura 23 se representan las curvas de polarización para las barras corrugadas, de los dos materiales, en disoluciones de Ca(OH)_2 saturadas sin carbonatar con 1% en NaCl. Destacar que presenta un comportamiento análogo al estudio anterior lo cual puede traducirse en que el aumento del contenido en cloruros no es significativo.

Principalmente, se puede apreciar esto en el caso de las probetas de acero inoxidable AISI 410 HW corrugado que mantienen e incluso disminuyen sus potenciales $-201,7\text{mV}$ (*vs ESC*) e intensidades de corrosión $5 \cdot 10^{-8} \text{ A/cm}^2$.

También sucede algo similar con el acero el carbono manteniéndose un comportamiento parecido al obtenido en las curvas de polarización anódica cíclicas con contenidos en NaCl del 0,5%. Presenta un E_{corr} en torno a $-485,7 \text{ mV}$ (*vs ESC*) y una i_{corr} que vuelve a superar los valores característicos de corrosión activa ($>10^{-7} \text{ A/cm}^2$).

Respecto al potencial de picadura para las barras corrugas AISI 410 HW y mayores intensidades de corrosión en el acero al carbono.

4.3. Caracterización electroquímica: Comportamiento a corrosión.

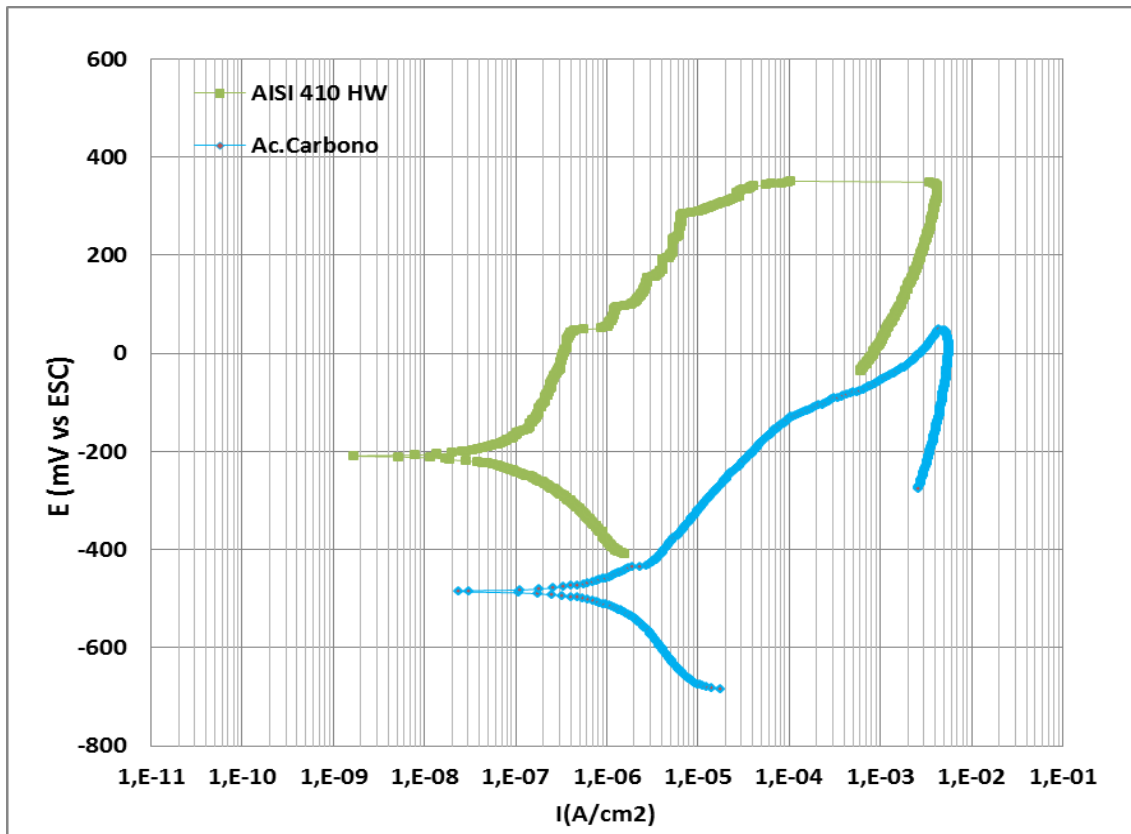


Figura 23. Curvas de polarización anódica cíclicas en la disolución no carbonatada de Ca(OH)_2 +1%NaCl

La diferencia más marcada se puede apreciar en el incremento de la intensidad de corrosión con la polarización una vez iniciado el ataque. En esta disolución con sólo un 1% NaCl el incremento de la intensidad es muy similar en los dos tipos de barras corrugadas, sus pendientes en este caso son prácticamente iguales. Esto indica que para las corrugada ferrítica aunque inicialmente requiera de sobrepotenciales superiores una vez iniciado el proceso progresa con la misma facilidad que el acero al carbono. Siendo corrosión generalizada para el convencional, mientras que en el inoxidable AISI 410 HW lo que progresa son las picaduras.

Las curvas de polarización, representadas en la figura 24, para las disoluciones de Ca(OH)_2 con una concentración del 5% en NaCl muestran en este estudio, al igual que en las anteriores, que el acero inoxidable presenta mayor potencial de corrosión, lo que se interpreta como que inicialmente a polarizaciones mayores el acero inoxidable tardara más en experimentar el proceso de corrosión y también se retrasará su proceso de formación de picaduras en las zonas características, principalmente corruga en el caso de las barras corrugadas.

La diferencia más marcada, en comparación con los casos anteriores, sería el aumento de la intensidad de corrosión del Acero al carbono, en torno a $8,7 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$, pero algunas de las probetas ensayadas llegaron a los $6 \cdot 10^{-6}$.

Este comportamiento se puede traducir en que con un aumento más significativo de agentes despasivantes los acero al carbono presentan una intensidad de corriente mucho mayores en comparación con el inoxidable ferrítico y también mayores que las probetas de los aceros al carbono ensayadas en disoluciones con menores contenidos en Cl^- , con lo que su corrosión se acelerará.

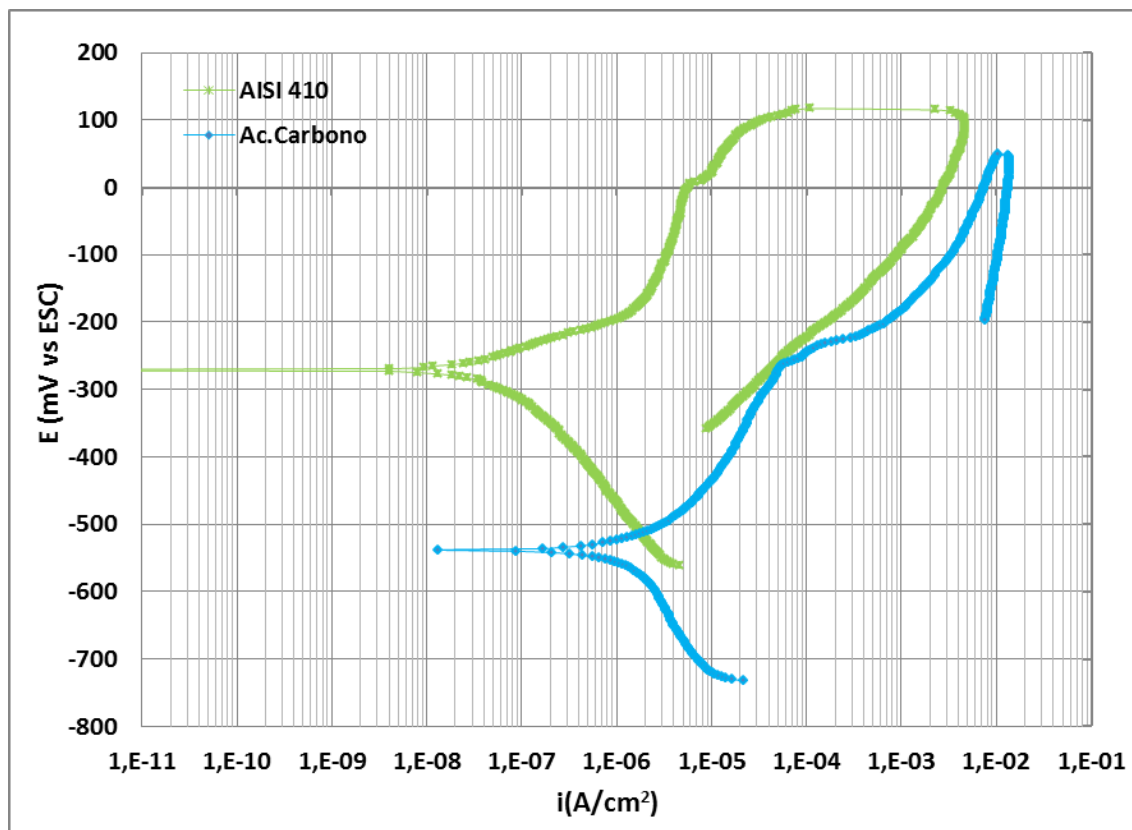


Figura 24. Curvas de Polarización anódica cíclicas en la disolución no carbonatada de $Ca(OH)_2$ + 5% NaCl

Sin embargo, destacar que para las barras AISI 410 esta intensidad de corrosión se mantiene dentro de los valores de protección ($8 \cdot 10^{-8} A/cm^2$). Con lo que un aumento más pronunciado del contenido en Cl^- no acelera su proceso tan rápidamente. No ocurriendo lo mismo con su potencial de corrosión que disminuye hasta valores en torno a $-322,7 mV$ (*vs ESC*), donde sí se aprecia una variación, tomando valores característicos de corrosión.

Por otro lado, la intensidad de corrosión una vez iniciado el ataque es muy similar a la del estudio anterior de menor contenido en Cl^- , al igual que los sobrepotenciales anódicos una vez alcanzadas intensidades de corriente típicas de una corrosión activa. Es decir, que existe una probabilidad equivalente de que una vez alcanzado E_{corr} la corrosión progrese con la misma facilidad en los dos tipos de barra corrugada, para una generalizada y la otra corrosión por picaduras.

4.3. Caracterización electroquímica: Comportamiento a corrosión.

Respecto los sobrepotenciales anódicos una vez alcanzadas intensidades de corriente típicas de corrosión activa puede apreciarse que siguen siendo superior para el caso del acero inoxidable ferrítico pero muy similar a los inoxidables ferrítico ensayados en disoluciones que simulaban medios menos agresivos, mientras, que el acero al carbono presenta ahora sobrepotenciales mayores que en los ensayos anteriores intuyendo que a mayor concentración de cloruros la corrosión de aceros al carbono se acelera de forma mucho más notable.

Despues de comparar la actuación de los dos tipos de barras corrugadas, acero al carbono e inoxidable ferritico, para disoluciones no carbonatada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con diferentes contenidos en cloruros, se intenta evaluar de forma individual como afecta en concreto este aumento de agentes despasivantes en cada una de las barras corrugadeas.

En las barras corrugadas AISI 410 se puede apreciar de forma general que para todas las concentraciones de NaCl ensayadas se observan curvas características de sistemas pasivos dónde la probabilidad de ruptura de la capa pasiva y corrosión por picaduras dependerá de las variaciones locales que puedan aparecer en resquicios de la interfase hormigón/refuerzo durante la vida en servicio de la estructura. Para los casos de 0%NaCl permanece pasivo y a medida que aumenta la concentración se va limitando la pasividad.

En la figura 25 se muestran las curvas de polarización de las corrugadas AISI 410, para el mismo tipo de probetas preparadas y ensayadas de igual modo, de las que extraemos que el aumento en cloruros disminuye levemente el potencial de corrosión pasando de -203,3 mV (vs ESC) en los casos de 0% en NaCl a -322,7 mV (vs ESC) en las de 5% en cloruros.

Sin embargo, no ocurre lo mismo con su intensidad de corrosión, ésta permanece impasible ante las variaciones, siendo ligeramente superior para el caso del 5% en cloruros. Todas las probetas ensayadas en esta disolución presentan intensidades de corrosión practicamente constantes en un intervalo entre $[10^{-8} - 9.10^{-8}] \text{ A/cm}^2$.

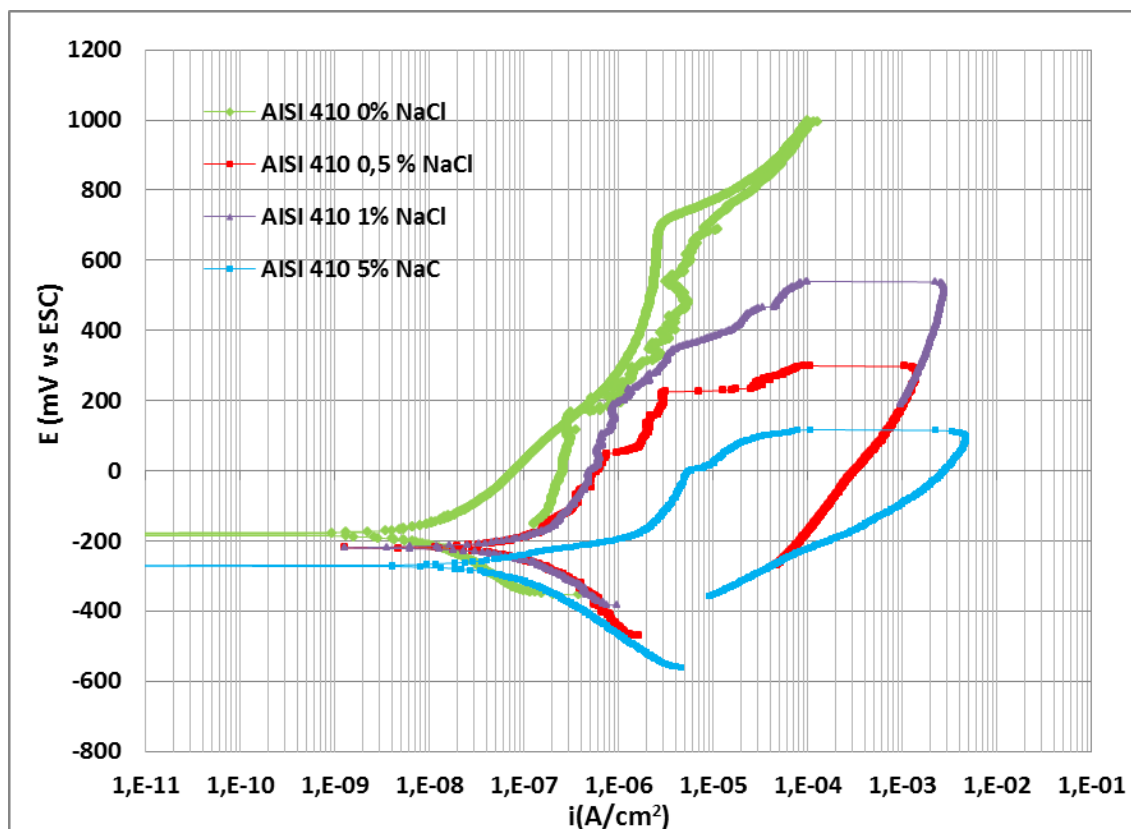


Figura 25. Curvas de polarización anódica cíclicas en la disolución no carbonatada de Ca(OH)_2 con distintos contenidos de cloruros para el acero inoxidable AISI410 HW

Respecto los potenciales de picadura podría decirse que siguen un comportamiento similar al de los potenciales de corrosión, a medida que aumenta la contracción estos disminuyen haciendolos mas sensibles a la corrosión. Estas diferencias tan leves se pueden interpretar como que el aumento de la intensidad de corrosión en barras corrugas de acero AISI 410 HW no se ve concluyentemente condicionado por el aumento de agentes despasivantes, pero si destacar que su presencia aunque sea mínima le induce a corroer.

Otro hecho destacable es la pendiente de estas curvas, se distingue una disminución de las pendientes una vez se ha iniciado la corrosión, lo que se traduce en que una vez iniciado el proceso a medida que aumenta el contenido en cloruros también aumenta la intensidad de corrosión y los sobrepotenciales disminuyen.

Por otro lado, mediante la figura 26 mostrada a continuación se analiza el acero al carbono del mismo modo que se ha hecho con acero inoxidable ferrítico. En general, para todas las concentraciones de NaCl se ha observado que el acero al carbono presenta curvas de polarización típicas de un sistema que se corroe activamente.

Puede observarse una disminución de los potenciales de corrosión con el aumento de agentes despasivantes, al igual que un aumento en las intensidades de

4.3. Caracterización electroquímica: Comportamiento a corrosión.

corrosión. En este caso los saltos son más notables destacando, igual que en acero inoxidable AISI 410, el caso en que no entran en juego los cloruros. Pero a diferencia de éste, el acero al carbono no permanece inmune, disminuyendo su intensidad de corrosión en torno a $8,7 \cdot 10^{-8} \text{ A/cm}^2$.

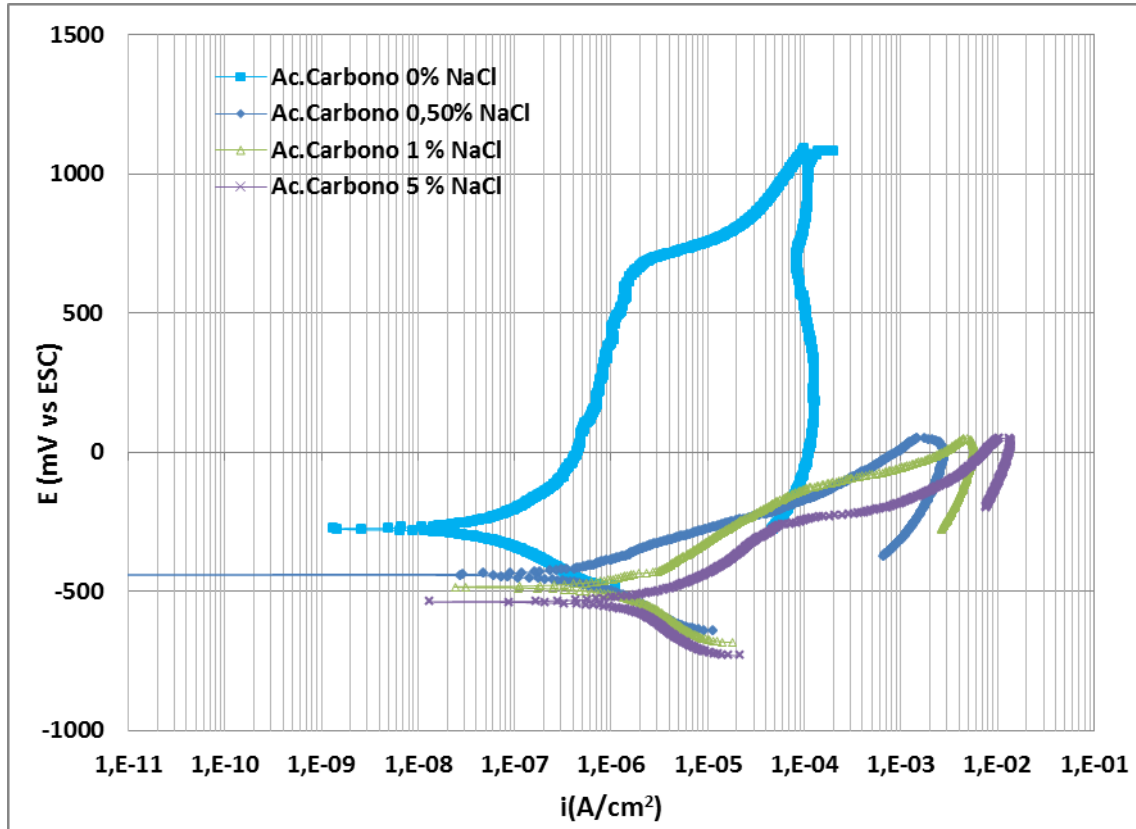


Figura 26. Curvas de polarización anódica cíclicas en la disolución no carbonatada de Ca(OH)_2 con distintos contenidos de cloruros para el acero al carbono

Puede verse en las curvas la influencia de los cloruros. Para las barras tradicionales de acero al carbono pequeños aumentos en la cantidad de agentes despasivantes inducen y aumentan la intensidad de forma marcada en el proceso de corrosión. Puede entenderse que el carácter protector y composición del acero inoxidable ferrítico aunque comparado con otros inoxidables podría interpretarse como bajo, frente al acero al carbono y en el análisis concreto de la influencia del contenido en cloruros actúa de forma mucho más favorable ralentizando el inicio de la corrosión.

Para finalizar este estudio se muestran en la figura 27, figura 28 y figura 29 los valores promedio de los parámetros característicos para los dos materiales y las distintas concentraciones en la primera disolución no carbonatada.

En la figura 27 se muestran los valores correspondientes a los potenciales de corrosión.

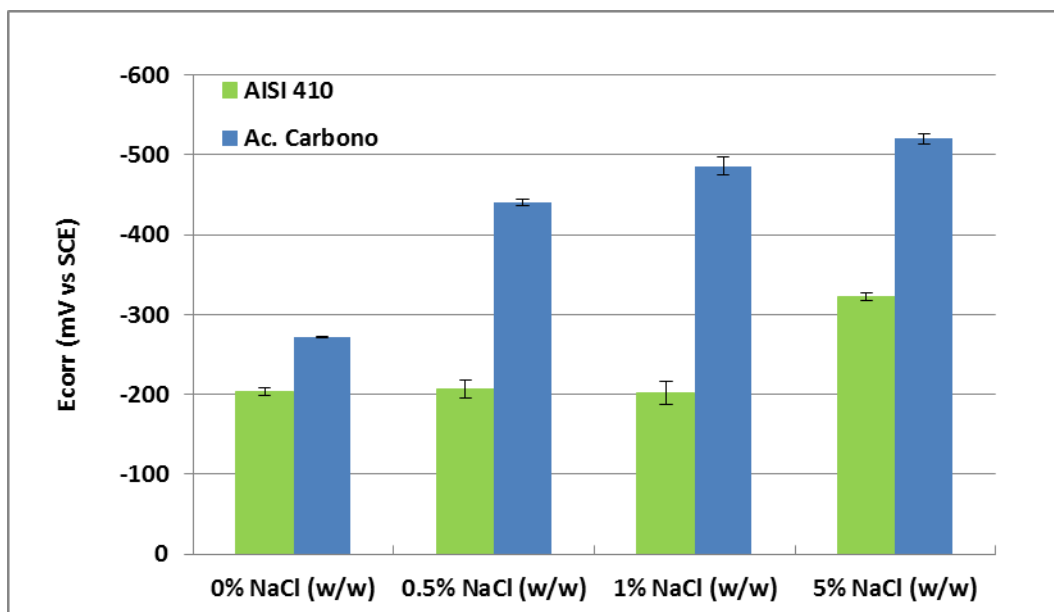


Figura 27. Valores medios de la de corrosión, potencial de corrosión y potencial de picadura en disoluciones no carbonatadas

En la figura 28 se muestran los valores de la intensidad de corrosión en las disoluciones no carbonatadas. Se puede apreciar claramente como el inoxidable AISI 410 permanece oscilando sin aumentar de forma agresiva, a diferencia del acero al carbono.

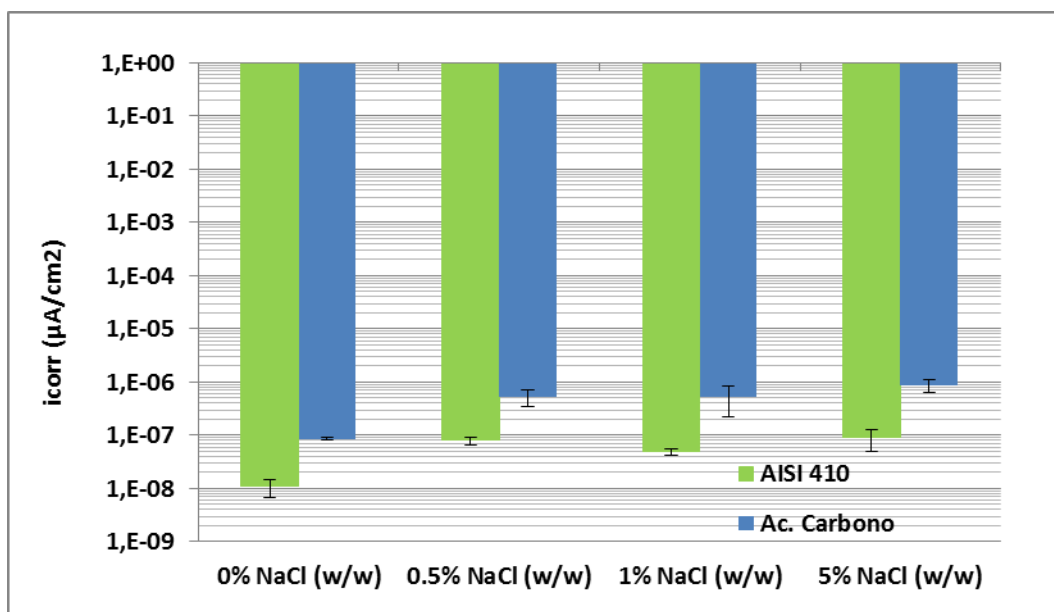


Figura 28. Valores medios de la intensidad de corrosión en disoluciones no carbonatadas

En la figura 29 se muestra la disminución de los potenciales de picadura en el AISI 410, potenciales de picadura de los ensayos en todas las disoluciones con contenidos en Cl^- . Se puede ver en amarillo el valor de la disolución en 0%NaCl que como se comentó anteriormente, no corresponde al valor de potencial de picadura, si no a la oxidación de iones hidróxilo en la disolución

4.3. Caracterización electroquímica: Comportamiento a corrosión.

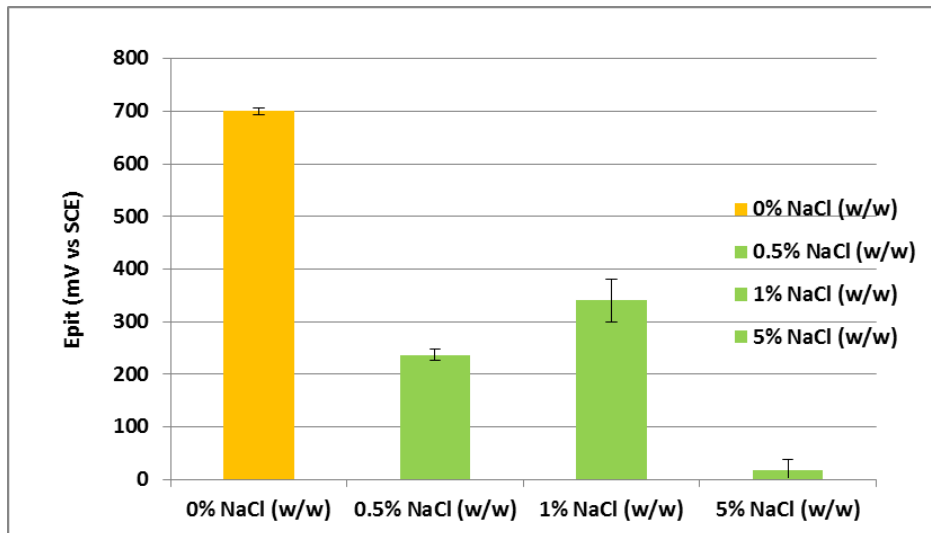


Figura 29. Valores medios del potencial de picadura en disoluciones no carbonatadas

4.3.2. Medio no carbonatados en disolución de $Ca(OH)_2 + Na(OH) + K(OH) + Ca(SO)_4 + 2H_2O$

Como se explica anteriormente este medio pertenece a uno de los dos no carbonatados ($pH \approx 12 - 13$) que se estudian en este proyecto, el cual se consigue preparando una disolución saturada de $Ca(OH)_2$, $Na(OH)$, $K(OH)$, $Ca(SO)_4 + 2H_2O$ con dos tipos de contenidos en Cl^- , en este caso con 0,5%NaCl y 0,05% NaCl, para simular un bajo grado de envejecimiento en un hormigón más fresco.

En la figura 30 se muestran las curvas de polarización del acero al carbono y el acero inoxidable ferrítico AISI 410 realizadas en disoluciones saturadas de $Ca(OH)_2 + Na(OH) + K(OH) + Ca(SO)_4 + 2H_2O$ sin carbonatar con 0,05% NaCl.

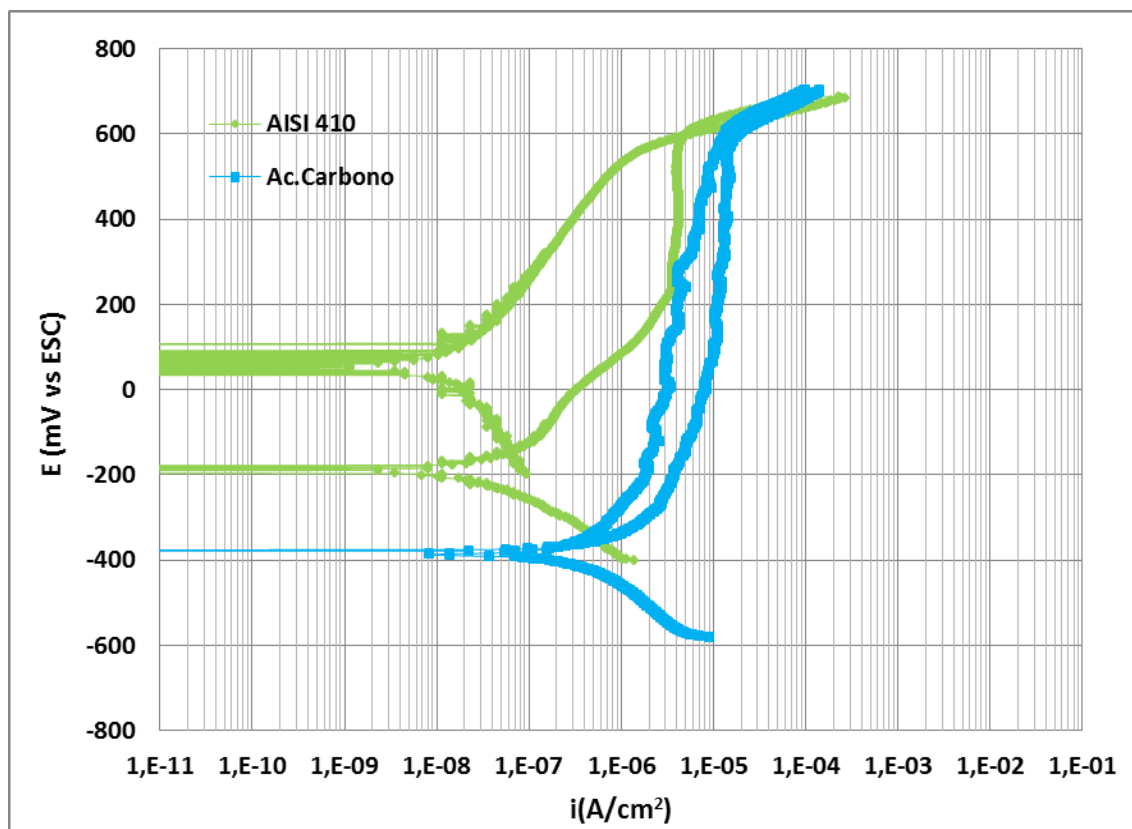
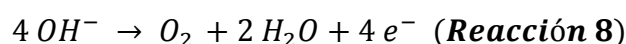


Figura 30. Curvas de polarización anódica cíclicas en la disolución no carbonatada de $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Na}(\text{OH}) + \text{K}(\text{OH}) + \text{Ca}(\text{SO})_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 0,05\%\text{NaCl}$.

En este caso, se debe destacar la inmunidad a corrosión de las barras corrugadas de AISI 410 HW en hormigón, con contenidos prácticamente nulos en Cl^- . Presenta un E_{prot} aproximadamente de -132 mV (vs ESC), lo cual se traduce en que para un hormigón más fresco podría ser muy interesante la utilización del acero inoxidable ferrítico AISI 410 en vez del acero al carbono.

Además, la forma característica de la curva, en concreto a partir de potenciales superiores a -600 mV (vs ESC) se puede deber a la oxidación de iones Hidroxilo de la disolución:



En cambio, el acero al carbono presenta intensidades de corrosión mayores (i_{corr}) en torno a $2,7 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ ($> 10^{-7} \text{ A/cm}^2$) y al polarizar la intensidad que circula es aún mayor ($4 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$), lo que podría ser dañino en la EHA. Su comportamiento es menos protector que para el ambiente simulado mediante la disolución no carbonatada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con un contenido del 0% NaCl, lo cual vuelve a demostrar que el aumento en la cantidad de Cl^- en una disolución, por pequeña que sea le afecta considerablemente. No podemos decir lo mismo para el

4.3. Caracterización electroquímica: Comportamiento a corrosión.

AISI 410 con una intensidad de corrosión prácticamente igual, incluso menor que en los casos de 0% en NaCl.

La figura 31 representa las curvas de polarización del acero al carbono y el acero inoxidable ferrítico AISI 410 realizadas en disoluciones saturadas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Na}(\text{OH})$, $\text{K}(\text{OH})$, $\text{Ca}(\text{SO})_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ con 0,5% NaCl que simulan los contenidos dentro de los poros de hormigón contaminados por cloruros.

En este estudio se vuela a ver que los corrugados de acero inoxidable presentan un comportamiento claramente mejor frente a la corrosión que los corrugados de acero al carbono. En estas condiciones el acero al carbono presenta una i_{corr} ($1,1 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$) superior a la de los inoxidables ($1,5 \cdot 10^{-8} \text{ A/cm}^2$).

Respecto a los potenciales de corrosión, se puede observar como el acero al carbono tiene un potencial de corrosión (-461 mV (vs ESC)) de hasta tres veces inferior que el AISI 410 (-182 mV (vs ESC)). Pero a su vez, al ser el contenido en Cl^- pequeño su comportamiento no varía demasiado en comparación al estudio anterior.

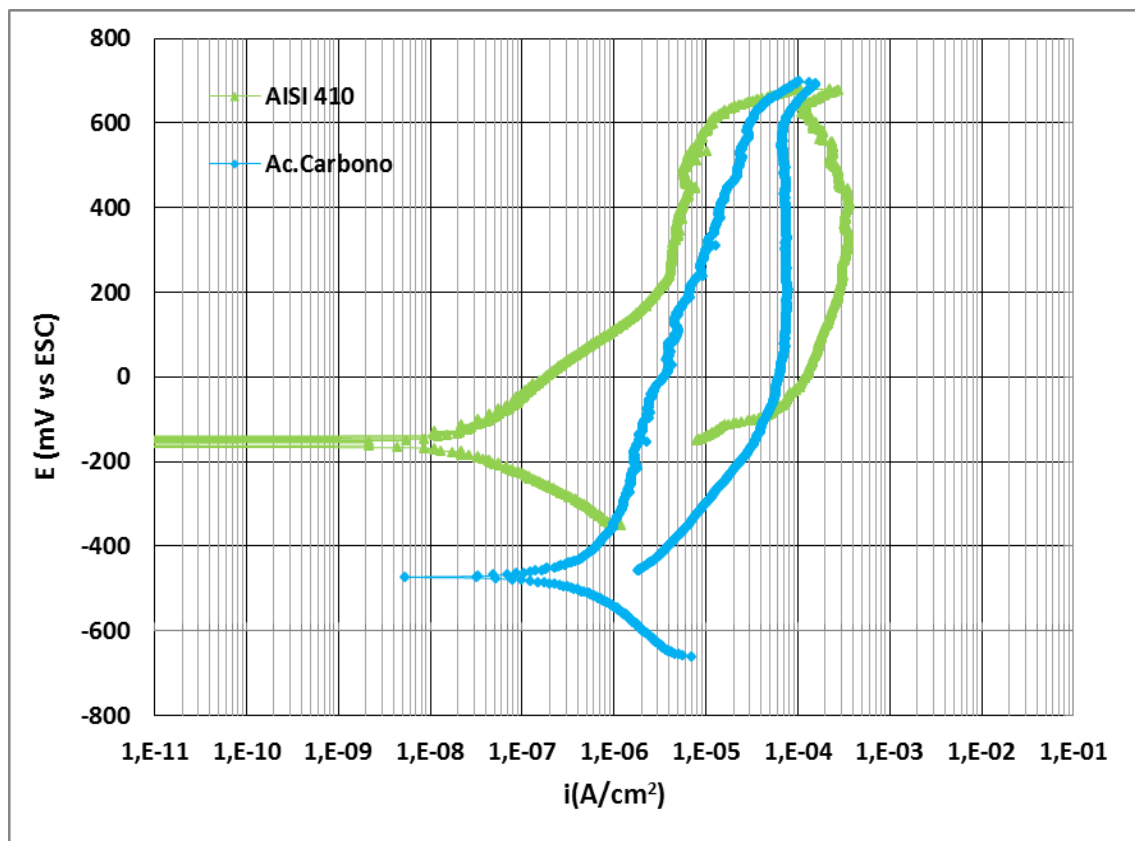


Figura 31. Curvas de polarización anódica cíclicas en la disolución no carbonatada de $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Na}(\text{OH}) + \text{K}(\text{OH}) + \text{Ca}(\text{SO})_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 0,5\% \text{NaCl}$.

Se puede deducir de estas curvas para el ferrítico AISI 410 el mismo comportamiento analizado hasta el momento y en concreto muy similar llegando a

mejorar la protección a corrosión, en comparación al estudio no carbonatado del apartado anterior con el mismo contenido en Cl^- . Este comportamiento podría estar influenciado por el carácter más alcalino de esta disolución, situándose en el límite cercano a los hidroxilos.

En cambio, el acero al carbono en este tipo de disolución que simula un hormigón más fresco responde peor que las probetas analizadas en la disolución no carbonatada del apartado anterior con el mismo contenido en Cl^- aumentando su intensidad de corrosión.

Para finalizar este estudio en un ambiente no carbonatado simulado con la disolución saturada de $Ca(OH)_2$, $Na(OH)$, $K(OH)$, $Ca(SO)_4 + 2H_2O$, se analiza el comportamiento de corrugados tipo AISI 410 HW al variar el contenido de $NaCl$.

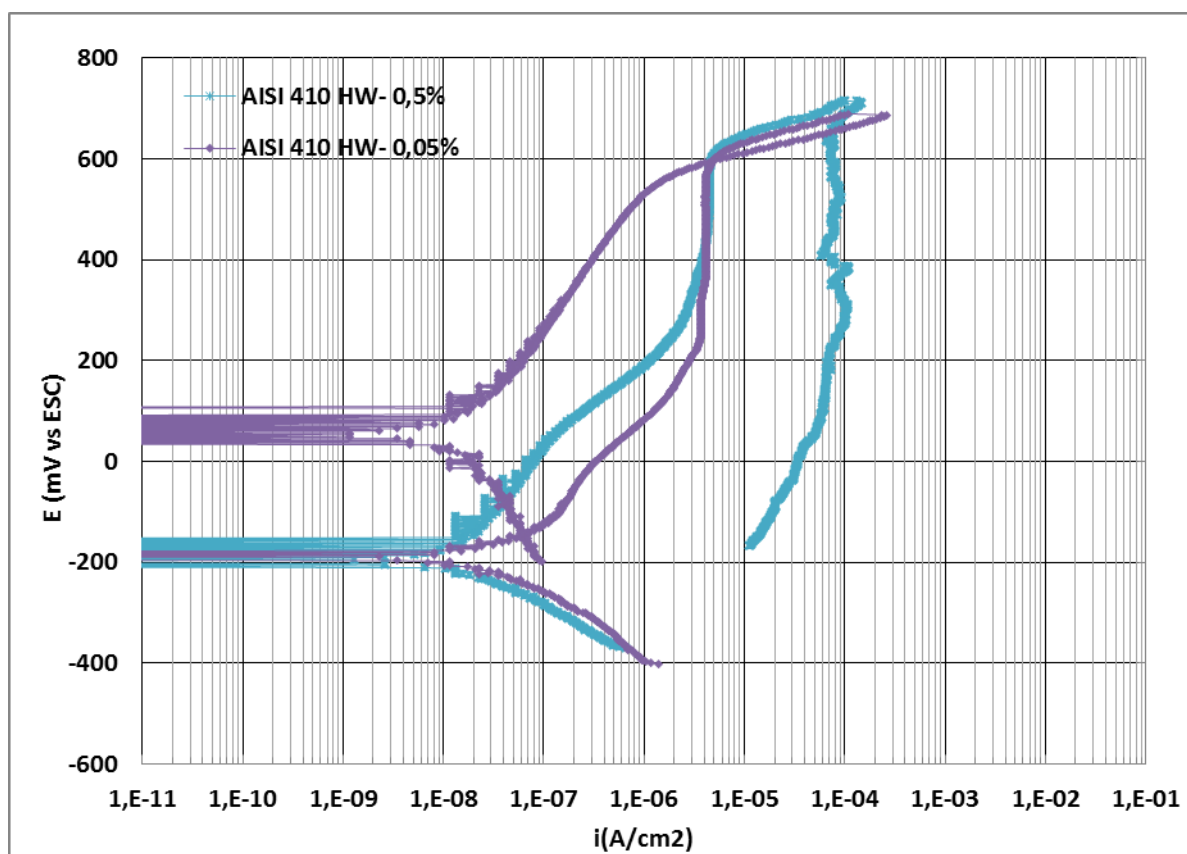


Figura 32. Curvas de polarización anódica cíclicas en la disolución no carbonatada de $Ca(OH)_2$, $Na(OH)$, $K(OH)$, $Ca(SO)_4 + 2H_2O$ con distintos contenidos en cloruros para el acero inoxidable ferrítico AISI 410.

Se puede extraer de las curvas, mostradas en la figura 32, que para bajos contenidos en Cl^- , prácticamente nulos las barras corrugadas permanecen inmunes por muy grandes que sean las diferencias de potencial.

Sin embargo, para contenidos de 0,5% en $NaCl$ aparecen picaduras y según la forma de su curva y los altos sobrepotenciales anódicos una vez iniciada la

4.3. Caracterización electroquímica: Comportamiento a corrosión.

corrosion cabe intuir que este ataque localizado dará lugar a picaduras difíciles de reparar.

Los corrugados de acero al carbono en esta disolución, mostrados en la figura 33, presenta curvas similares y características de sistemas activos. Pueden verse las diferencias según los contenidos en NaCl siendo, como cabía esperar, más agresivos los medios con 0,5% NaCl. La variación de estos contenidos es pequeña pero se aprecian notables diferencias sobre todo en lo que se refiere a la intensidad de corrosión, al aumentar el porcentaje en Cl^- la i_{corr} llega a alcanzar valores en torno a $1,1 \cdot 10^{-6} \text{ (A/cm}^2\text{)}$, realmente agresivos.

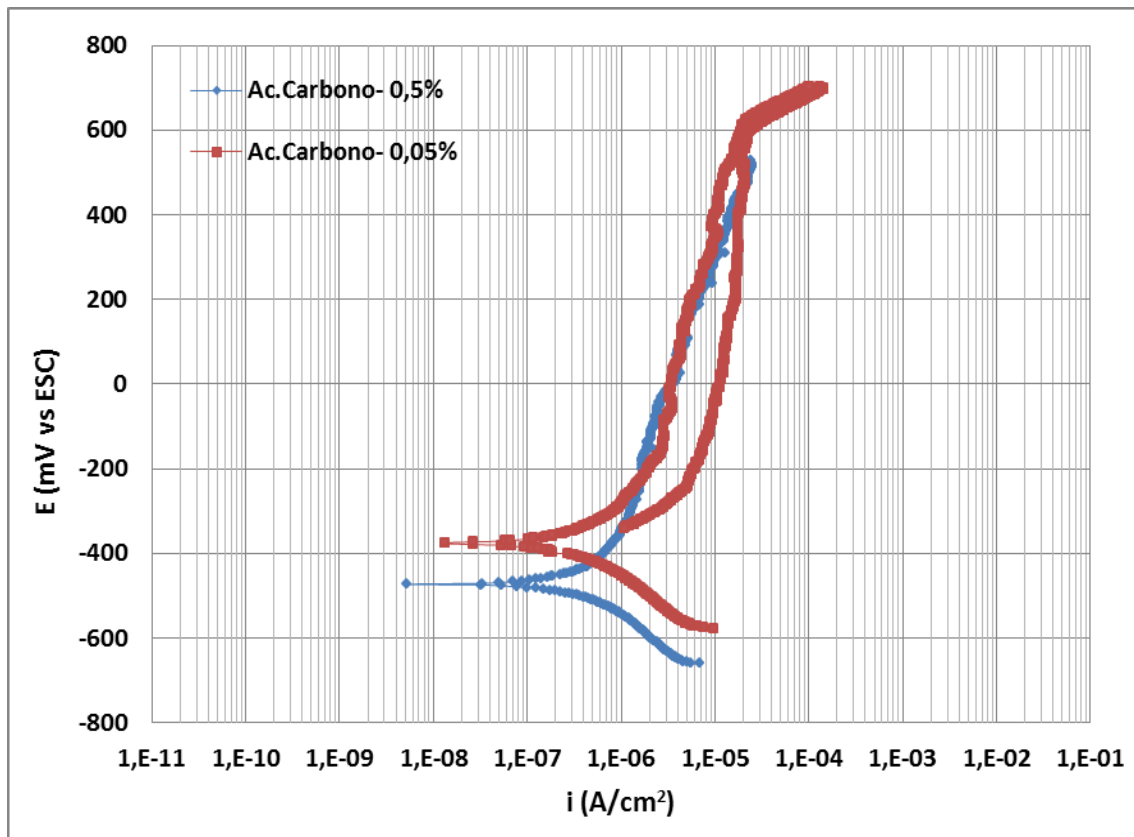


Figura 33. Curvas de polarización anódica cíclicas en la disolución no carbonatada de $Ca(OH)_2$, $Na(OH)$, $K(OH)$, $Ca(SO)_4 + 2H_2O$ con distintos contenidos en cloruros para el acero inoxidable ferrítico AISI 410.

Respecto a los potenciales de corrosión, disminuyen en los casos más agresivos a valores en torno a -460 mV (vs ESC). Con lo que se debe resaltar al igual que en el estudio anterior, en la disolución no carbonatada de $Ca(OH)_2$, que el acero al carbono disminuye su resistencia a corrosión a medida que aumenta este porcentaje en el medio y que su comportamiento protector disminuye en esta disolución a comparación de la anterior para mismas cantidades de NaCl.

En la tabla 7 se muestra la media de los resultados obtenidos para intensidades de corrosión y potenciales de corrosión. Se puede apreciar lo que se ha visto en las

curvas y es que para contenidos tan bajos en NaCl el ferrítico AISI 410 apenas sufre variaciones en lo que se refiere a la intensidad de corrosión. Por el contrario, el acero al carbono sigue presentando una menor resistencia a corrosión alcanzando intensidades bastantes antes para porcentajes bajos en NaCl.

		0,05% NaCl	0,5% NaCl
E_{corr} (mV vs ESC)	AISI 410	-213,3 ± 23,1	-182,0 ± 5,3
	Acero al Carbono	-360,70 ± 23,78	-461,0 ± 2,0
i_{corr} (A/cm ²)	AISI 410	4.10 ⁻⁸ ± 1,3.10 ⁻⁸	1,5.10 ⁻⁸ ± 8,7.10 ⁻⁹
	Acero al Carbono	2,7.10 ⁻⁷ ± 8,7.10 ⁻⁸	1,1.10 ⁻⁶ ± 4,6. 10 ⁻⁷

Tabla 7. Valores medios de la intensidad de corrosión, potencial de corrosión y potencial de picadura en disoluciones no carbonatadas (hormigón fresco).

4.3.3. Medios carbonatados

Cuando las armaduras se ensayan en disoluciones que por su pH simulan el hormigón carbonatado con cloruros, se comprueba que el descenso del pH tiene un efecto perjudicial sobre el comportamiento a la corrosión de los aceros. En este punto se intenta determinar el comportamiento y ver cuánto de perjudicial es un descenso del pH ($pH \approx 9$), en los corrugados de acero al carbono y de inoxidable tipo AISI 410.

Se analiza de forma análoga a los medios no carbonatados, primero una comparación para los dos tipos de barras y posteriormente el estudio de cada barra en función del porcentaje de NaCl w/w (0,5, 1 y 5 %).

La figura 34 representa las curvas de polarización del acero al carbono y el acero inoxidable ferrítico AISI 410 realizadas en disoluciones saturadas de Ca(OH)₂ carbonatadas con 0,5% NaCl.

Como puede verse en el caso del inoxidable tipo AISI 410 los E_{corr} , toman un valor mayor (-118,3 mV (vs ESC), y un E_{pit} aproximadamente de 363,3 (mV vs ESC)), con lo que se puede predecir que estos a pesar de la menor alcalinidad del medio siguen necesitando pilas de corrosión más potentes para iniciarse en el proceso de corrosión que el acero convencional.

4.3. Caracterización electroquímica: Comportamiento a corrosión.

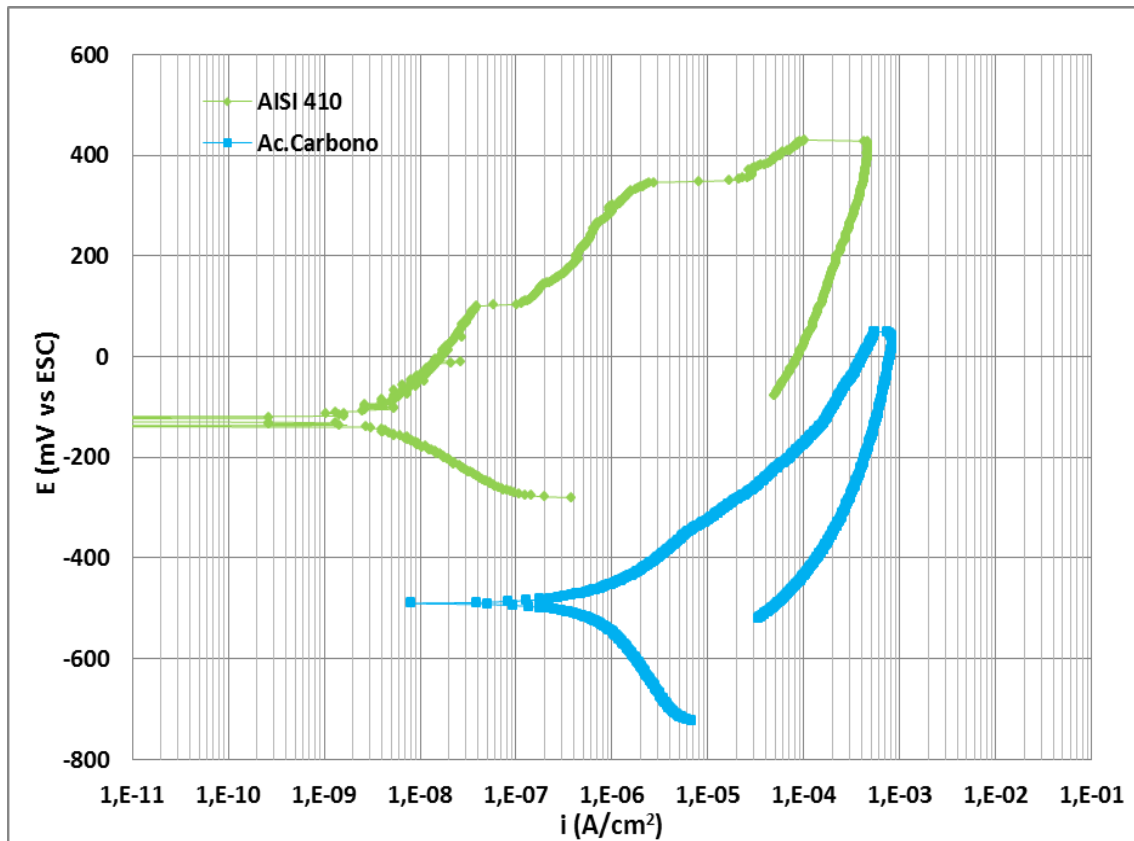


Figura 34. Curvas de polarización anódica cíclicas en la disolución carbonatada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + 0,5% NaCl .

En la curva del inoxidable ferrítico AISI 410 HW se aprecia de forma más pronunciada una zona de pasividad, mientras que en el acero al carbono no se distingue este punto.

Como se comentó en la introducción, el pH era uno de los factores determinantes en el mecanismo de corrosión, pudiendo destacar inicialmente una influencia superior sobre el acero al carbono, con una i_{corr} activa ($1,27 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$) bastante superior que la del inoxidable AISI 410 HW, que muestra valores similares incluso inferiores que en medios no carbonatados con pH=12-13 (Figura 22).

Se puede ver también que en este ambiente se produce un incremento de la intensidad con la polarización, tras iniciarse el ataque, similar en ambos corrugados. Esto se puede interpretar como que en medios menos alcalinos, una vez iniciado el proceso de corrosión, el inoxidable AISI 410 HW presenta un mecanismo de corrosión por picadura aproximado en rapidez al del acero al carbono. Esto se ve de forma clara al comparar sus pendientes, que aunque en el inoxidable se distinguen varios saltos sigue aumentando de forma similar y a sobrepotenciales mayores que el acero al carbono.

Por lo tanto, es que inicialmente el inoxidable presenta un comportamiento similar, incluso más resistente a la corrosión, que lo que se obtiene en los ensayos en medios no carbonatados, pero una vez iniciada la corrosión el ataque es más agresivo en este medio más ácido.

Por otro lado, para el acero al carbono se puede decir que también afecta considerablemente al inicio de su proceso de corrosión ya que disminuye su E_{corr} (-505 mV (vs ESC)) y aumenta su i_{corr} ($1,6 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$) de forma considerable. Sin embargo, una vez iniciada progresa de una forma análoga a la de los medios no carbonatados.

La figura 35 muestra las curvas de polarización anódica cíclicas en una disolución que por su pH, aproximadamente 9, simulan el hormigón carbonatado con 1% en NaCl y tiene poco que comentar debido a que el porcentaje de aumento en cloruros es tan bajo que realmente no se intuyen diferencias con el estudio anterior en el que se contemplaba un 0,5% NaCl.

Se debe destacar una disminución más intensa del potencial de corrosión, E_{corr} (-240 mV (vs ESC)), de los corrugados AISI 410 HW, en comparación al resto de disoluciones con igual contenido en NaCl.

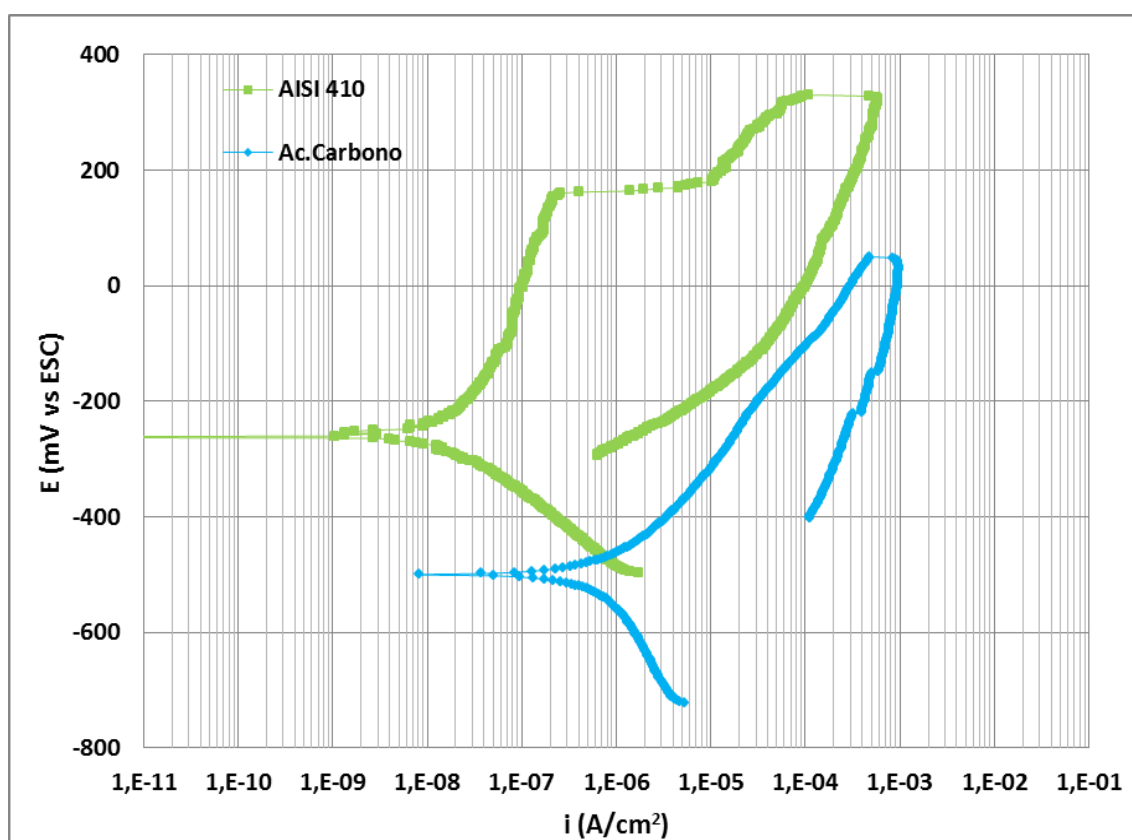


Figura 35. Curvas de polarización anódica cíclicas en la disolución carbonatada de $\text{Ca(OH)}_2 + 1\% \text{NaCl}$.

4.3. Caracterización electroquímica: Comportamiento a corrosión.

A diferencia del ensayo anterior, siendo un medio ligeramente con una superior contaminación en cloruros, la intensidad de corrosión de polarización una vez iniciado el ataque es superior en el acero al carbono. Este hecho puede interpretarse como que a medida que la barra corrugada de acero al carbono se ve afectada por un porcentaje mayor de estos agentes tiende a corroer más agresivamente que el AISI 410.

De la intensidad de corrosión, (i_{corr}), sólo comentar que como era de esperar ha aumentado en ambos casos, pero para el AISI 410 tomando valores fuera de peligro en torno a $3,3 \cdot 10^{-8} \text{ A/cm}^2$.

En la última disolución de ensayo del proyecto es dónde se aprecian las diferencias más pronunciadas debidas a los dos parámetros de los que depende todo nuestro análisis, el pH y el contenido en cloruros, sobre todo a lo que intensidades de corrosión se refiere.

En la figura 36 se muestran las curvas del acero al carbono y el inoxidable AISI 410 en disolución carbonatada, de pH aproximadamente 9, y porcentaje del 5% NaCl. Se pueden apreciar E_{corr} más bajos, destacando el extraordinario descenso para el corrugado inoxidable ($-311,7 \text{ mV (vs ESC)}$).

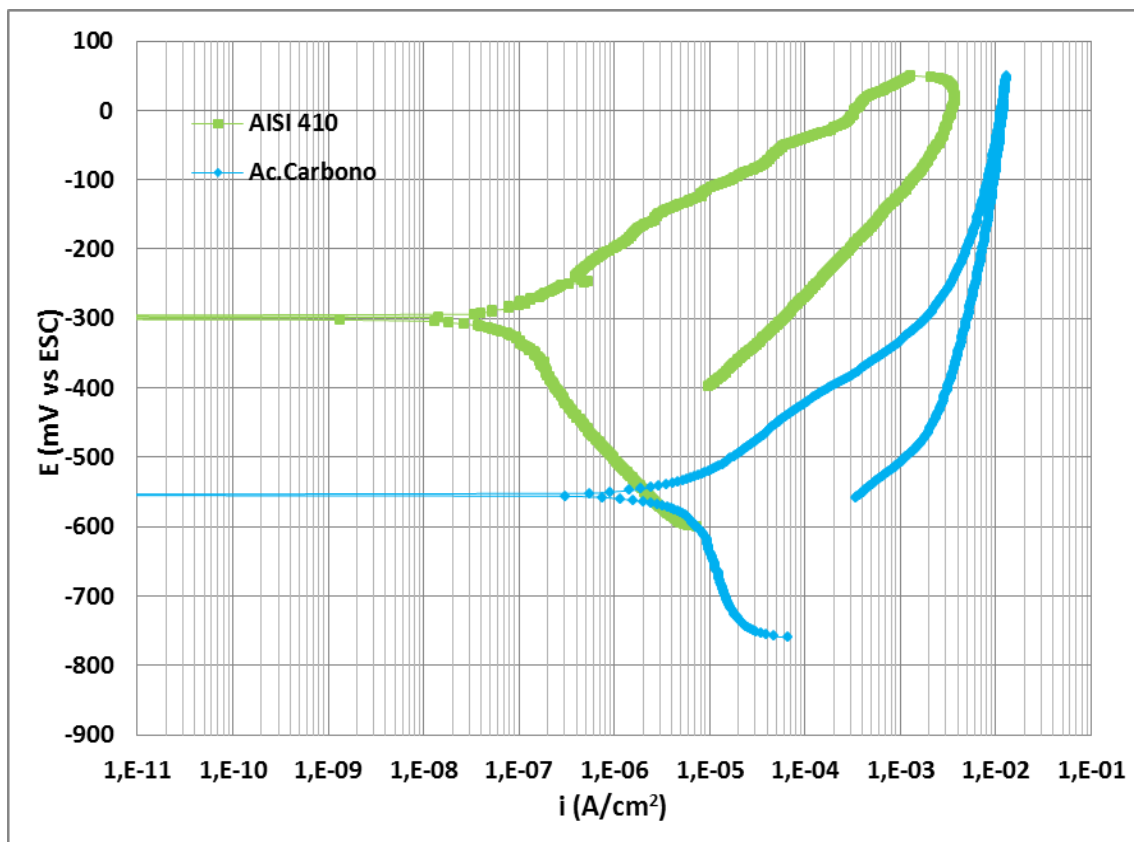


Figura 36. Curvas de polarización anódica cíclicas en la disolución carbonatada de $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 5\% \text{NaCl}$.

En la intensidad de corrosión también se produce un aumento, pero en este caso si se llegan a alcanzar los valores más altos obtenidos de todas las disoluciones, en torno a $1,4 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$, alcanzando valores característicos de una peor resistencia a corrosión ($> 10^{-7} \text{ A/cm}^2$). También para el acero al carbono, se obtienen las intensidades de corrosión más altas, del orden de $5,5 \cdot 10^{-6} (\text{A/cm}^2)$, que como se verá en apartados siguientes supone pérdidas de espesor muy significativas.

Por último, el incremento de la intensidad de corrosión con la polarización tras iniciarse el ataque vuelve a ser similar en ambos corrugados, pudiendo distinguir una pendiente menor en los corrugados AISI 410 HW. Es decir, que en ambientes tan agresivos este inoxidable presenta un comportamiento semejante al del acero al carbono, con potenciales de corrosión bastantes bajos e intensidades de corrosión mayores, además de un potencial de picadura por debajo de 0 mV (vs ESC).

Como se hizo para las disoluciones no carbonatadas, en este punto se analiza la actuación y resistencia a corrosión de los inoxidables tipo AISI 410 HW para distintos porcentajes en cloruros en una disolución que simula un medio carbonatado.

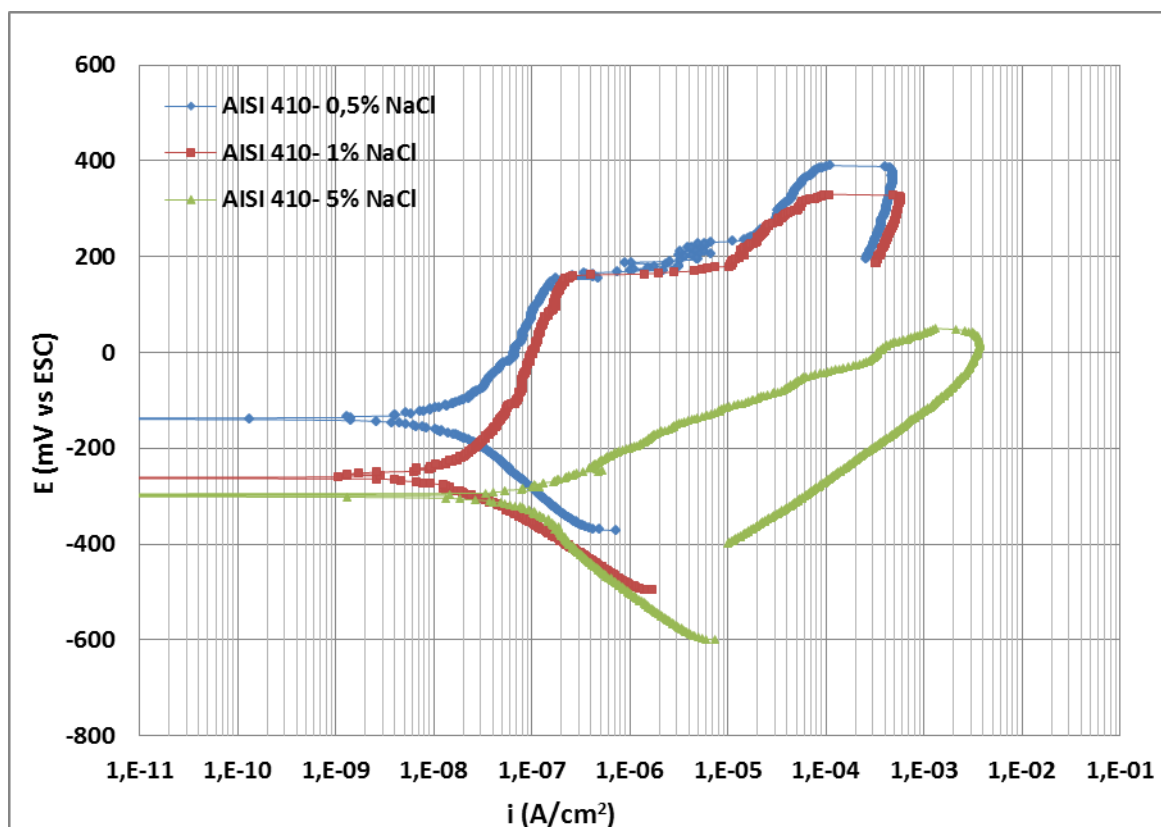


Figura 37. Curvas de polarización anódica cíclicas en la disolución carbonatada de Ca(OH)_2 con distintos contenidos de NaCl (0,5-1-5 %) para el acero inoxidable ferrítico AISI 410.

4.3. Caracterización electroquímica: Comportamiento a corrosión.

Se observan curvas características (figura 37) de sistemas pasivos para los dos primeros estudios (0,5 y 1% NaCl), pero para el último no puede diferenciarse con claridad este mecanismo. Eso sí, presentando todos potenciales menores a medida que aumenta los agentes despasivantes e intensidad de corrosión ligeramente superiores. Cabe destacar que en este caso se aprecian más claramente las diferencias de intensidad de corrosión, que sí aumentan de forma más marcada, a diferencia de las disoluciones no carbonatas que presentan valores muy similares. Al igual se puede decir de los potenciales de corrosión y picadura, los cuales han ido disminuyendo de forma progresiva con la cantidad de NaCl.

Aunque un aumento de estos dos factores, en comparación con el acero al carbono, no sugiere una tendencia al aumento de la intensidad de corrosión tan clara. Por lo que en comparación la vida útil de este tipo de estructuras sería ligeramente superior que las armaduras convencionales sólo teniendo en cuenta estos parámetros.

Y para terminar con la caracterización de la susceptibilidad a la corrosión mediante curvas de polarización anódica cíclicas se muestran las tres curvas obtenidas (figura 38), de una media para tres ensayos en cada medio, en disoluciones no carbonatadas para el acero al carbono.

Se visualiza una progresión ascendente de las intensidades de corrosión a medida que aumenta el porcentaje en cloruros, como ocurría en medios no carbonatados, siendo ahora los valores de ésta mucho más perjudiciales y peligrosos.

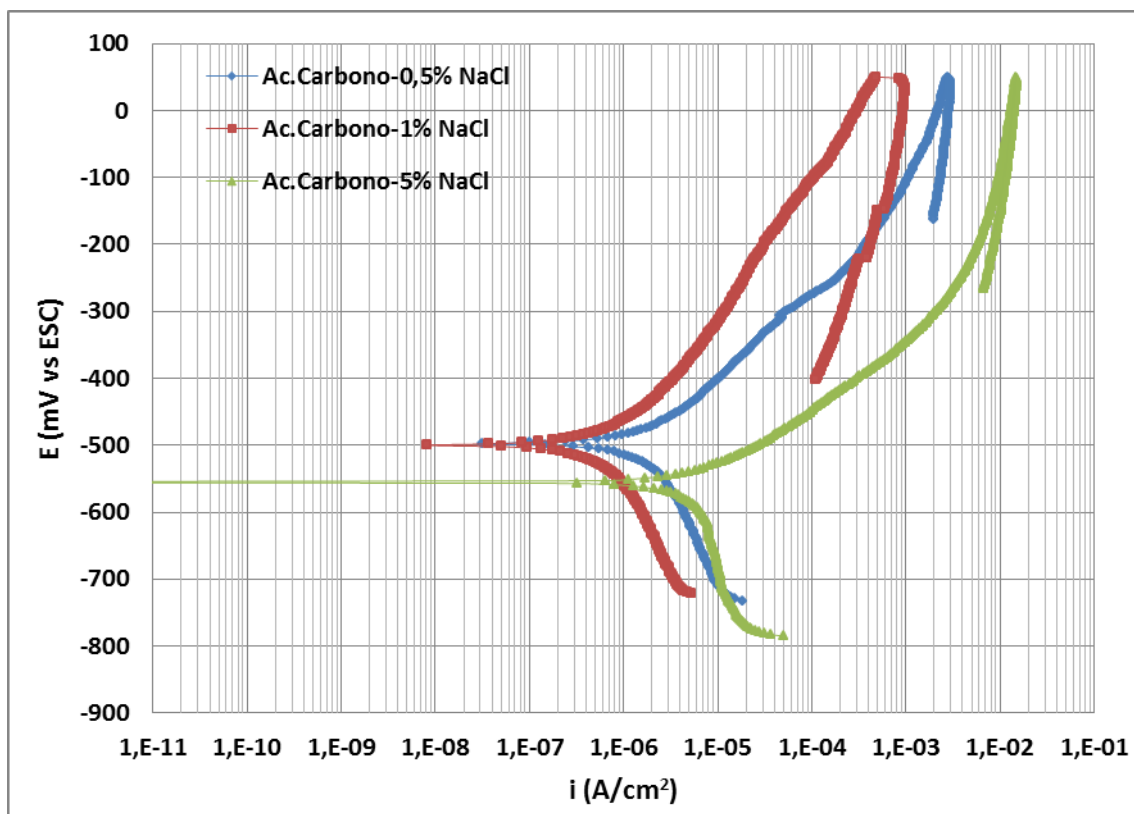


Figura 38. Curvas de polarización anódica cíclicas en la disolución carbonatada de Ca(OH)_2 con distintos contenidos de NaCl (0,5-1-5 %) para el acero al carbono.

Para finalizar el estudio en esta disolución carbonatada se muestran, en la figura 39, figura 40 y figura 41, los valores promedio de los parámetros característicos para los dos materiales y las distintas concentraciones.

En la figura 39 se muestran los valores correspondientes a los potenciales de corrosión.

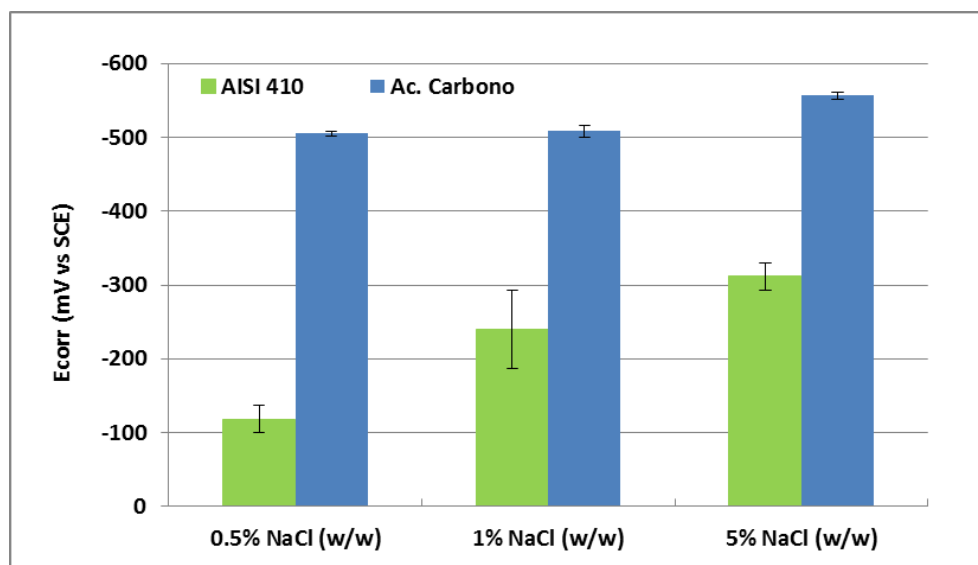


Figura 39. Valores medios del potencial de corrosión en disoluciones carbonatadas

4.3. Caracterización electroquímica: Comportamiento a corrosión.

En esta disolución se ve de forma más clara como los potenciales de corrosión han ido disminuyendo con el porcentaje en NaCl. Justo al contrario que la intensidad de corrosión como se puede observar en la figura 40.

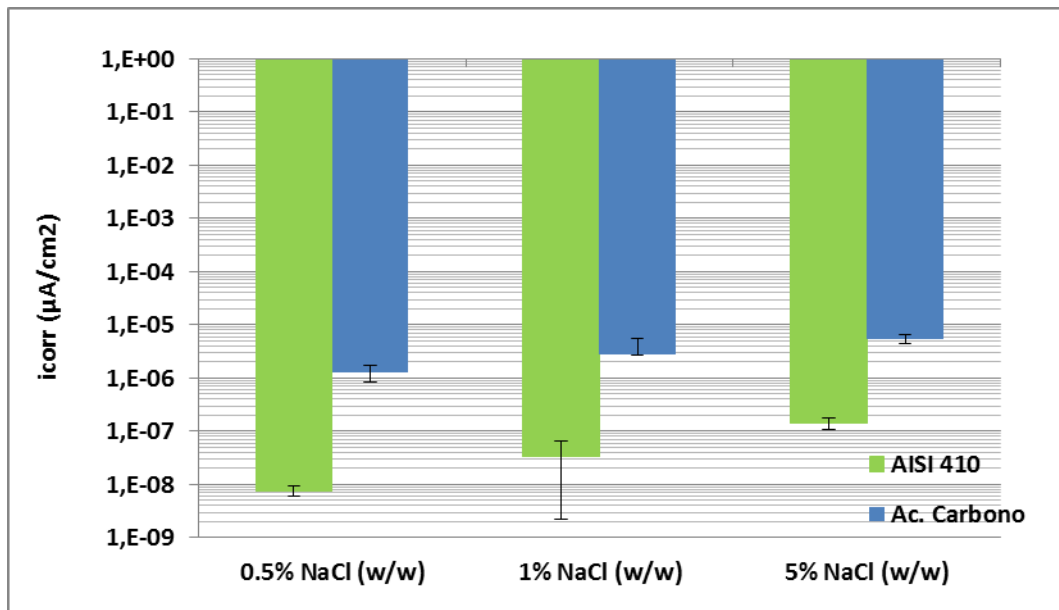


Figura 40. Valores medios de la intensidad de corrosión, potencial de corrosión y potencial de picadura en disoluciones carbonatadas

Por último, en la figura 41 se puede apreciar un comportamiento similar al de los potenciales de corrosión en ambas barras corrugadas.

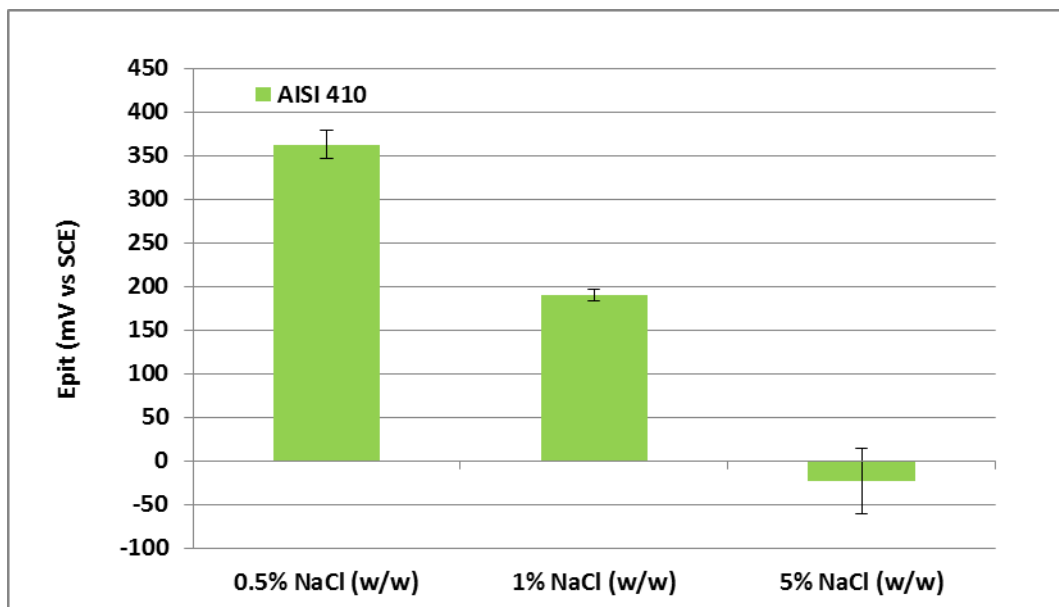


Figura 41. Valores medios de la intensidad de corrosión, potencial de corrosión y potencial de picadura en disoluciones carbonatadas

4.3.4. Pérdida de masa

En esta parte se estudiara de forma aproximada la pérdida de material debida a la corrosión. La cantidad de un metal uniformemente corroído durante un período de tiempo se puede determinar utilizando la ley de Faraday.

En las figuras 42 y 43 se muestra una estimación de la pérdida de espesor en los dos medios simulados mediante disoluciones carbonatadas y no carbonatadas. La Equivalencia del contenido de cloruros se ha calculado según unos estudios publicados (42).

Para obtener el espesor se utilizó la ecuación 8:

$$e_{Perdido} = \frac{m}{\rho} \left(\frac{\mu m}{año} \right) \quad \text{(Ecuación 8)}$$

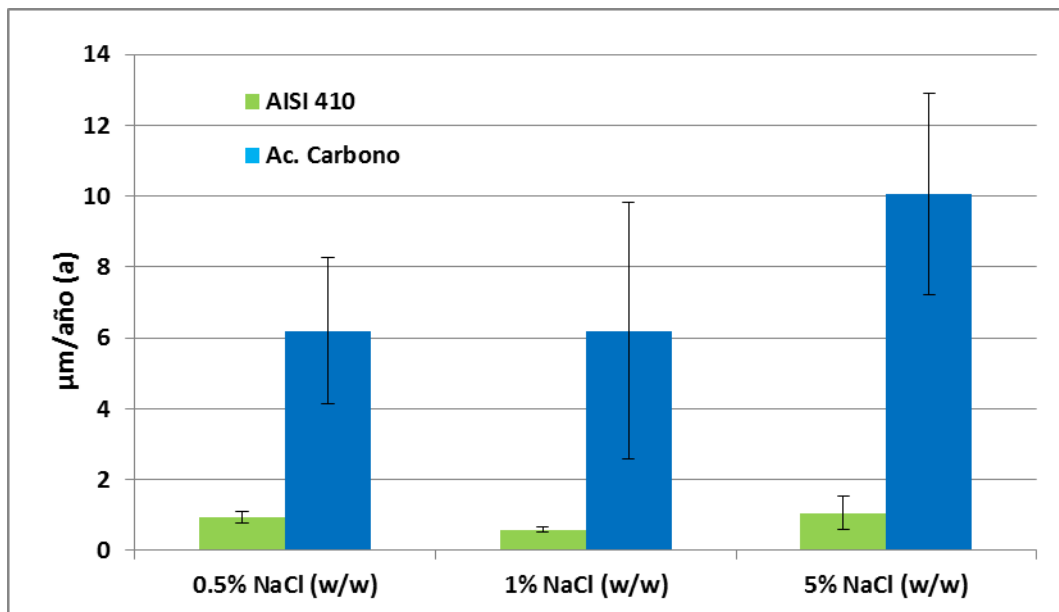


Figura 42. Pérdidas de espesor en disoluciones no carbonatadas de Ca(OH)_2 .

En la figura 42, se puede ver que la pérdida de espesor es mucho mayor en el acero al carbono, destacando un pronunciado aumento a medida que aumenta el %NaCl, sobre todo al alcanzar el 5%. Sin embargo, el AISI 410 presenta valores similares con aumentos ligeros incluso disminuciones como es el caso del 1%NaCl.

Algo parecido ocurre con el AISI 410 en las disoluciones carbonatadas, la pérdida de espesor aumenta lentamente, mientras que en el acero al carbono se produce un cambio mucho más agresivo que en disoluciones no carbonatadas como puede observarse en la figura 43. Sin embargo, en el AISI 410 las diferencias son mínimas

4.4. Caracterización de la morfología de ataque

aunque cabe destacar que la pérdida de espesor va aumentando con el aumento del porcentaje en NaCl.

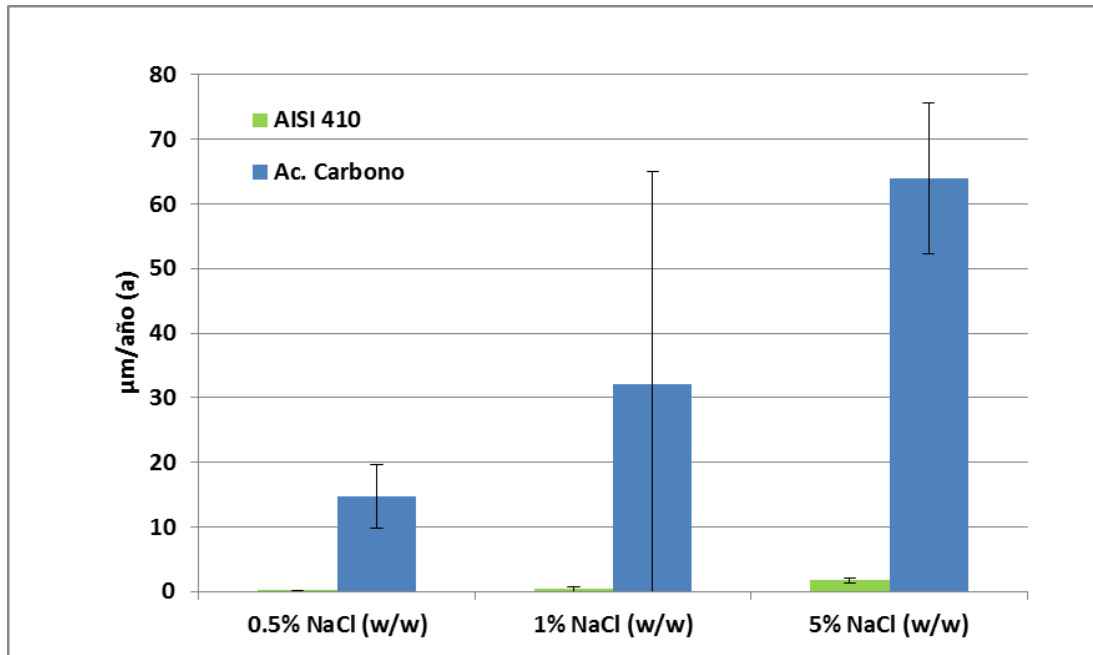


Figura 43. Pérdidas de espesor en disoluciones carbonatadas de Ca(OH)_2 .

4.4. Caracterización de la morfología de ataque

Para poder analizar la morfología del ataque, el estudio se centra sólo en la superficie corrugada dónde se producen las picaduras. Para ello se tomaron distintas imágenes donde se pueden apreciar perfectamente estas zonas.

Como se reveló en el análisis electroquímico, mediante el estudio de las curvas de polarización, el acero inoxidable ferrítico AISI 410 dará lugar a la aparición de picaduras en medios con Cl^- , tanto carbonatados como no carbonatados.

En la figura 44 se puede observar además que estas picaduras aparecen en la zona más tensionada o más deformada, la corruga. Estas picaduras no tienen una forma homogénea.



Figura 44. Picaduras en las corrugas del acero inoxidable AISI 410 en disolución carbonatada 1%NaCl

Capítulo 4. Resultados y discusión

Sin embargo, en el acero al carbono, como se puede observar en la figura 45, aparece una corrosión generalizada en toda la superficie con algunas picaduras.



Figura 45. Corrosión generalizada en la superficie del acero al carbono

Capítulo 5. Conclusiones

En el presente proyecto se ha estudiado la resistencia a corrosión por picaduras de un acero inoxidable ferrítico AISI 410, en disoluciones carbonatadas y no carbonatadas con diferentes concentraciones de NaCl. El estudio se ha llevado a cabo mediante el método electroquímico de curvas de polarización cíclica en disoluciones a temperatura ambiente. Con fines comparativos se han realizado estos mismos análisis sobre el acero al carbono, utilizado convencionalmente, y se extraen las siguientes conclusiones:

1. Se demuestra que el acero inoxidable ferrítico es más resistente a la corrosión que el acero al carbono en cualquiera de los medios estudiados.
2. Las curvas de polarización cíclica muestran una evidente relación entre la resistencia a corrosión, con la concentración de NaCl y el efecto de la carbonatación.
 - En el caso de las disoluciones no carbonatadas carentes de NaCl el ferrítico AISI 410 presenta curvas de polarización característica de un sistema repasivable que consigue frenar la formación de las picaduras. No obstante, presenta una disminución en su resistencia a corrosión a medida que aumenta el porcentaje en Cl^- .
 - De igual modo ocurre con la carbonatación, destacando un aumento de su influencia a medida que se aumentó el porcentaje de NaCl. Se ha podido observar que un aumento en Cl^- disminuye los E_{corr} y E_{pit} , aumentando la i_{corr} de forma más pronunciada que en caso de las disoluciones no carbonatadas.
 - Con los resultados obtenidos se puede intuir que los agentes Cl^- despasivantes y en la carbonatación no son efectos directamente comparables, pero que su presencia supone un ataque para estas armaduras, presentando los peores resultados y las condiciones más agresivas cuando se produce una combinación de ambos.
3. La morfología del ataque es totalmente diferente en ambos materiales, siendo para el caso del inoxidable una corrosión por picaduras, preferentemente en las zonas más tensionadas de la superficie corrugada. Sin embargo, el acero al carbono presenta corrosión generalizada, que corroe rápidamente en cuanto se produce la ruptura de su capa pasiva.

Capítulo 5. Conclusiones

4. Las dureza del centro y la corruga del acero inoxidable AISI 410 son similares en comparación a las diferencias presentadas en el acero al carbono, destacando valores superiores en la zona corrugada, debida a su menor tamaño de grano. El menor tamaño de grano presentado en el caso del acero inoxidable ferrítico en la parte superficial puede deberse al proceso de conformado en caliente y consecuente recrystalización de la microestructura.

La utilización de un acero inoxidable ferrítico no sólo resulta beneficiosa debido a las propiedades de su capa pasiva en medios no contaminados o a su menor influencia a los dos factores estudiados. Si no, que además como se puede ver en la tabla2 donde aparece la composición química (%w/w) suministrada por Roldan S.A. (Grupo ACERINOX), el ferrítico AISI 410 reduce en gran parte la cantidad de aleantes de un ferrítico normal, logrando de este modo también una competitividad económica frente al acero al carbono.

Capítulo 6. Bibliografía

Bibliografía

1. P. Lambert, C.L. Page, P.R.W. Vassie, "Investigation of reinforcement corrosion: 2. Electrochemical monitoring of steel in chloride-contaminated concrete", *Materials and Structures* 24, 1991, 351-358.
2. C. Andrade, J. González, "Vida útil de las estructuras de hormigón armado: obras nuevas y deterioradas", Curso de estudios de mayores de la construcción, CEMCO-95, Seminario: Reparación de estructuras de Hormigón dañadas por corrosión, Instituto Eduard.
3. G. Blanco, "Comportamiento frente a la corrosión de nuevos tipos de armaduras de acero inoxidable para estructuras de hormigón", Universidad Carlos III de Madrid, 2009.
4. NACE International, "Corrosion cost and preventive strategies in the united states", 2002.
5. Fernández, J. A. González, Vidales, J. María Miranda, "Corrosión en las estructuras de hormigón armado: fundamentos, medida, diagnosis y prevención", Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, 2007.
6. R. Chang, "Química". Ed. Mcgraw-Hill.
7. ASM Handbook. Corrosion Vol.13. 1992.
8. E.C.Paredes. "Comportamiento de acero inoxidable en morteros con cenizas volantes." Universidad Carlos III de Madrid. Leganés 2011 .
9. M. Criado, S. Fajardo, B. Valdez, J.M. Bastidas, "Corrosión y preservación de la infraestructura industrial. Aspectos cinéticos de la corrosión y fenómenos de pasividad", OmniaScience, 2013.
10. J.A. González Fernández, "Control de la corrosión: Estudio y medida por técnicas electroquímicas", CSIC - CSIC Press, 1989.
11. A. Cobo Escamilla, "Corrosión de armaduras en estructuras de hormigón armado: causas y procedimientos de rehabilitación", Fundación Escuela de la Edificación, 2001.
12. C.A. Giudice, A.M. Pereyra, "Protección de materiales, protección anódica".

Capítulo 6. Bibliografía

13. L.L. Shreir, "Comprehensive Corrosion", Elsevier Science, 2009.
14. Hugh S, I., "The localized breakdown and repair of passive surfaces during pitting", Corrosion Science, 29 313-323. 1989.
15. Pistorius, P. C. and Burstein, G. T., "Growth of corrosion pits on stainless steel in chloride solution containing dilute sulphate", Corrosion Science, Vol 33.1992.
16. A.F. Nistal Cordero, M.J. Retana Maqueda, T. Ruiz Abrio, "El hormigón: historia antecedentes en obras y factores indicativos de su resistencia", Villanueva de la Cañada, Madrid, 2012.
17. Rodríguez, G. Blanco, "Comportamiento frente a la corrosión de nuevos tipos de armaduras de acero inoxidable para estructuras de hormigón armado", Leganés, 2009.
18. O. Giraldo Bolivar, "Estructuras de hormigón I", Universidad Nacional de Colombia, 2003.
19. Raharinaivo (LCPC), R. Genin, "Sobre la corrosión de armaduras de hormigón en presencia de cloruros", Materiales de construcción, Vol. 36. 1986.
20. C.L. Page, K. W. J. Treadaway, "Aspects of the electrochemistry of steel in concrete", Nature nº 297, 1982.
21. <http://www.construmatica.com>. Última visita:14-03-2015. [Online]
22. M.A. Bermudez Odriociola, "Corrosión de las armaduras de Hormigón armado en ambiente marino", Madrid, 2007.
23. Revista Cemento nº 27 , "Durabilidad de las estructuras: Corrosión inducida por el ión cloruro" .
24. Guía CEB, Boletín nº 12, "Durabilidad de estructuras de hormigón", Grupo español del hormigón (GEHO-CEB), 1993.
25. M. Venuat, "Relation entre la carbonatation du beton et les phenomenes de corrosion des armatures du beton", Cefracor, Paris, 1977.
26. Ministerio de Fomento, "EHE-08". 2008.
27. F.C. Porter, "Reinforced concrete in Bermuda", Concrete 10, 1976, 29-31.
28. A. Macias, C. Andrade, "Corrosion of galvanized steel reinforcement in alkaline solutions", British Corrosion Journal, 1983, Vol 18.

29. W.G. Hime, M. Machin, "Performance Variances of Galvanized Steel in mortar and concrete", Vol 49, 1993.
30. A. Bautista, G. Blanco, and F. Velasco, "Corrosion behaviour of low-nickel austenitic stainless steels reinforcements: a comparative study in simulated pore solutions," Cement and Concrete Research, vol. 36, no. 10, pp. 1922–1930, 2006.
31. D. Addari, B. Elsener, A. Rossi, "Electrochemistry and surface chemistry of stainless steels in alkaline media simulating concrete pore solutions", Electrochimic Acta 53: 8078–8086, 2008.
32. Bautista, A.; Blanco, G.; Takenouti, H.: "EIS study of passivation of austenitic and duplex stainless steels reinforcements in simulated pore solutions", Cem. Concr. Comp., vol. 28, nº 3, pp. 212-219, 2006.
33. A. Bautista, G. Blanco, F. Velasco, A. Gutiérrez, L. Soriano, F. J. Palomares, H. Takenouti, Corrosion Science, 51, 85–792, 2009.
34. <http://www.fortinox.com>. Última visita: 03-04-2015. [Online]
35. R.A. Lula, "Stainless Steel", American Society for Metals, 1986.
36. P. Ghods, O.B. Isgor, G. McRae, T. Miller, "The effect of concrete pore solution composition on the quality of passive oxide films on black steel reinforcement", 2008.
37. A. Bautista, G. Blanco, F. Velasco, Cem. Concrete Res., 36, pp. 1922-1930, 2006.
38. Standard. ASTM G6, "Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys", 2003.
39. J.A. González Fernández, "Control de la corrosión. Estudio y medida por técnicas electroquímicas", Editorial CSIC, S.S. de los Reyes, Madrid, 1989.
40. <http://www.aperam.com/>. Última visita 15-5-2015 [Online]
41. <http://www.chilexpo.com/calidad/>. Última visita 23-4-2015 [Online]
42. K.A. Anders, B.P. Bergsma, C. M. Hansson, Cem. Concrete Res. 63 (2014) pp. 35-37.

